

DONOR-ACCEPTOR-SUBSTITUIERTE
SEMIBULLVALENE UND
(TETRAAZA)CYCLOOCTATETRAENE

Marie-Luise Schwarzensteiner

Diss
München
1984

DONOR-ACCEPTOR-SUBSTITUIERTE SEMIBULLVALENE
UND (TETRAAZA)CYCLOOCTATETRAENE

Dissertation
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Marie-Luise Schwarzensteiner
aus München
1984

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Rudolf Gommper
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Günther Szeimies

Tag der mündlichen Prüfung: 3. August 1984



"... and, carefully following my own infallible formula, I completed the experiment that should have resulted in gold. Such was not the case, however. I am therefore forced to conclude that the materials purchased from you three days before Michaelmas last were defective and of inferior grade."

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1980 bis Januar 1984 am Institut für Organische Chemie der Universität München unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Rudolf Gompper

durchgeführt.

Meinem geschätzten Lehrer danke ich recht herzlich für das mir entgegengebrachte Vertrauen und Wohlwollen und nicht zuletzt für seine engagierte Anleitung zu wissenschaftlichem Arbeiten.

Ein besonderes Dankeschön sage ich an dieser Stelle Fr! I. Bün-ting, Herrn H. Huber, Fr! I. Jungmann, Herrn H. Schulz, Frau M. Schwarz und Herrn R. Seidl für die rasche und zuverlässige Anfertigung der Analysen und Spektren.

Für die experimentelle Mitarbeit im Rahmen ihres Forschungspraktikums danke ich Herrn Bernhard Glaser, Herrn Albert Pröbstl, Fr! Gabriele Mayer, Herrn Florian Adams, Herrn Helmut Einberger und nicht zuletzt Herrn Rudi Glockshuber.

Herrn Dr. Nagel, Herrn Dr. Lotter und Herrn Prof. Dr. Nöth möchte ich an dieser Stelle nochmals für die Anfertigung von Röntgenstrukturanalysen danken.

Meinen Kolleginnen und Kollegen danke ich für die freundschaftliche Atmosphäre im Arbeitskreis, für zahlreiche Diskussionen und für die Unterstützung bei der Bewältigung so mancher Probleme, nicht nur der chemischen.

Herrn Dr. H.-U. Wagner danke ich recht herzlich für die Durchführung zahlreicher quantenchemischer Rechnungen, für die Diskussion so mancher Probleme und für sein Engagement bei der Auswertung meiner Röntgenstrukturanalysen.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung und Aufgabenstellung	1
B. Allgemeiner Teil	14
1. Bekannte Semibullvalen-Synthesen	14
1.1. Synthesemöglichkeiten für acceptorsubstituierte Semibullvalene; Syntheseplanung	15
1.2. 3,7-Acceptorsubstituierte 1,5-Dimethylbicyclo (3.3.0)octadiene; MO-Betrachtungen zum Isomeren-verhältnis 2,6-Dien/2,7-Dien	18
2. Tetraacceptorsubstituierte Semibullvalene	21
2.1. Allgemeines zur Syntheseplanung	21
2.2. Umsetzung von <u>26</u> mit Natriumhydrid und Oxidation mit Iod	22
2.2.1. Röntgenstrukturanalyse von <u>44</u> , Substituenten-effekte am Cyclopropanring	25
2.3. Synthesen von Semibullvalentetracarbonsäureestern ausgehend von <u>44</u>	32
2.3.1. Reduktion von <u>44</u> mit Zink in Eisessig	34
2.3.2. Reduktion von <u>44</u> mit Zink in Acetanhydrid	34
2.3.3. Reduktion von <u>44</u> mit Natriumdihydronaphthylid	35
2.3.4. Röntgenstrukturanalyse von <u>51</u>	40
2.3.5. Ag ⁺ -Katalysierte Umlagerung von <u>51</u>	47
2.4. Eine Alternative zur Semibullvalensynthese	49
2.4.1. Synthesen von Verbindungen des Typs <u>58</u>	50
2.4.2. Versuche zur Synthese von Semibullvalenen ausgehend von <u>50</u> , <u>59</u> und <u>60</u>	52
2.4.2.1. Oxidation der Dianionen von <u>50</u> und <u>59</u>	52
2.4.2.2. Oxidation des Dianions von <u>60</u> ; Synthese eines in 3,7-Stellung donorsubstituierten Semibullvalens	54
2.4.2.3. Dikaliumsalz des 3,7-Dimethoxy--1,5-dimethyl-bicyclo(3.3.0)octa-2,6-dien-2,4,6,8-tetracarbon-säuretetramethylesters (<u>60</u>)	55

	Seite
2.5.	Versuche zur Variation des Substituentenmusters in <u>26</u> und <u>44</u> 57
2.5.1.	Versuche zur Derivatisierung der Estergruppen in 2,4,6,8-Stellung an <u>44</u> 58
2.5.2.	Versuche zur Derivatisierung der Estergruppen in 2,4,6,8-Stellung von <u>26</u> 59
2.5.3.	Versuche zur Herstellung des 1,5-Dimethyl-3,7-dithioxotetracyclo(3.3.0.0 ^{2,8} 0 ^{4,6})octan-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylesters (<u>72</u>) ausgehend von <u>44</u> 61
2.5.4.	Einführung von Cyangruppen in 3,7-Stellung von <u>44</u> 61
2.5.4.1.	Synthese und Umsetzung des Biscyanhydrins vom Fiscellandion <u>44</u> 62
2.5.4.2.	Synthese und Umsetzung des Bistrimethylsilylcyanhydrins <u>78</u> 64
2.5.5.	Synthese des 3,7-Dihydroxy-1,5-dimethyltetracyclo(3.3.0.0 ^{2,8} 0 ^{4,6})octan-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylesters (<u>79</u>) 67
2.5.6.	Synthese und Umsetzung des 3,7-Dihydroxy-1,5-dimethyl-3,7-diphenyltetracyclo(3.3.0.0 ^{2,8} 0 ^{4,6})octantetracarbonsäuretetramethylesters (<u>80</u>) 68
2.5.7.	Umsetzungen des Fiscellandions <u>44</u> mit Hydrazinen 72
2.5.7.1.	Umlagerung der Hydrazone <u>84</u> , <u>85</u> , <u>86</u> 77
2.5.7.2.	Versuche zur Synthese von Semibullvalenen ausgehend von <u>91</u> , <u>92</u> , <u>93</u> und <u>87</u> 80
2.6.	Elektronenspektren von Semibullvalenen 81
3.	Unterscheidung von Einfach- und Doppelminima auf der Energiehyperfläche von valenzisomeren Systemen 84
3.1	Einleitung; Allgemeines 84
3.2.	Synthese von unsymmetrischen Semibullvalenen 87
3.3.	Auswertung der Ergebnisse; Zusammenfassung 92

	Seite
4.	Versuche zur Synthese von Tetraazasemibull- valenen und Tetrazocinen 95
4.1.	Syntheseplanung 95
4.2.	Versuche zur Synthese des Tricyclus <u>109</u> bzw. des Tetracyclus <u>110</u> 97
4.2.1.	Versuche zur Entchlorierung des 3a,6a-Dimethyl- N,N',N'',N'''-tetrachloroglycolurils <u>113</u> 98
4.3.	Reaktionen von Glycolurilen 98
4.3.1.	Alkylierung 98
4.3.2.	Umsetzung von <u>114</u> mit Pyrolidin 101
4.3.3.	Versuche zur Synthese eines Bisimidochlorids 102
4.3.4.	Versuche zur Schwefelung des 3a,6a-Dimethyl- glycolurils <u>108</u> 102
4.4.	Versuche zur Synthese von Semibullvalenen aus- gehend von <u>114</u> , <u>116</u> und <u>118</u> 103
4.4.1.	Oxidation von <u>114</u> 103
4.4.2.	Umsetzung von <u>114</u> , <u>116</u> und <u>118</u> mit tert.-Butyl- hypochlorit und Kalium-tert.-butylalkoholat 103
4.4.2.1.	Umsetzung von <u>114</u> 104
4.4.2.2.	Umsetzung von <u>118</u> 106
4.4.2.3.	Röntgenstrukturanalyse von <u>126</u> 108
4.4.2.4.	Umsetzung von <u>116</u> 112
4.4.2.5.	Synthese und Umsetzungen des N,N'-Dichlor-2,5- diethoxy-3a,6a-dimethyltetrahydroimidazo-(4,5-d) imidazols (<u>135</u>) 114
4.5.	Synthese von in 3a,6a-Stellung überbrückten Imidazoimidazolen 116
4.6.	Zur Chemie der Tetrazocine 120
4.6.1.	6-Ethoxy-4,8-dimethyldihydro-1,3,5,7-tetrazocin- 2-on 120
4.6.2.	Umsetzung von <u>123</u> mit Diethylamin 121
4.6.3.	Umsetzung von <u>123</u> mit N-Phenylmaleinimid 122
4.6.4.	Einwirkung von Trifluoressigsäure auf <u>123</u> und <u>126</u> 123
4.6.5.	Aromatische Abkömmlinge der Tetrazocine <u>123</u> und <u>126</u> 126

	Seite
C.	Experimenteller Teil
D.	Zusammenfassung
E.	Literaturverzeichnis
F.	Anhang

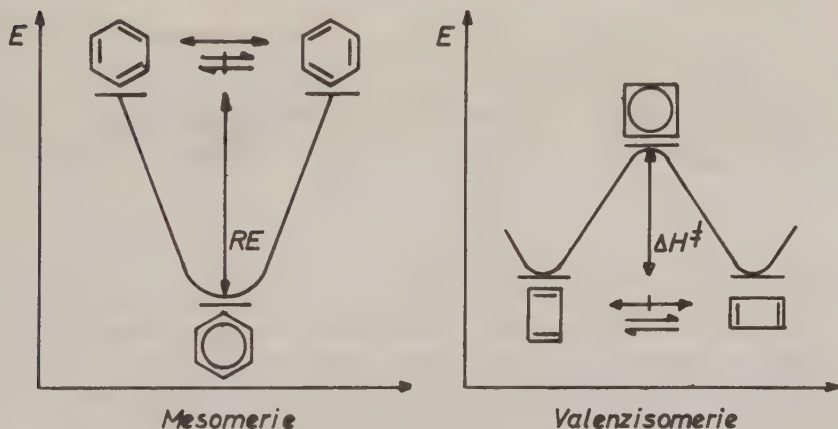
Abkürzungen

A	Acceptor
Bu	Butyl
Do	Donor
Et	Ethyl
Me	Methyl
Ph	Phenyl

A. Einleitung und Aufgabenstellung

Valenzisomerie versus Mesomerie - dieses Thema liefert dem Chemiker schon seit langem Stoff für zahlreiche Untersuchungen. Den Unterschied zwischen Valenzisomerie und Mesomerie machen folgende Energiediagramme vgl. ¹⁾ deutlich.

Abb. 1: Energiediagramme des Benzols und Cyclobutadiens

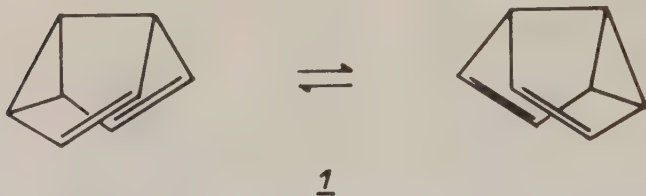


Das Benzolmolekül ist ein gleichseitiges, planares Sechseck mit einer C-C-Bindungslänge von 1.40 Å. Bei den beiden Strukturen mit lokalisierten Doppelbindungen handelt es sich um die sogenannten Grenzstrukturen, deren rechnerische Addition im Rahmen der Valence-Bond-Methode zum Grundzustand des Benzols führt. Den Energiegewinn durch die Delokalisierung der π -Elektronen stellt die Resonanzenergie (RE) dar. Das Benzol ist der Prototyp eines Aromaten (vgl. Hückel-Regel²⁾).

Im Cyclobutadien sind die Verhältnisse ganz anders. Es ist ein Hückel-antiaromat³⁾ mit 4 π -Elektronen. Das Cyclobutadien liegt in einer rechteckigen Struktur mit lokalisierten Doppelbindungen vor^{4,5,6)}. Die quadratische Form mit gleichen C-C-Bindungslängen entspricht hier dem Übergangszustand der Valenzisomerisierung.

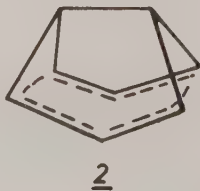
R. Gompper und G. Seybold⁷⁾ konnten durch Donor-Acceptor-Substitution am Cyclobutadien ein Molekül mit gleichen C-C-Bindungslängen erhalten. Damit war erstmals die Synthese eines delokalisierten Cyclobutadiens gelungen.

Tricyclo(3.3.0.0^{2,8})octadien(3,7), genannt Semibullvalen, enthält ein Cope-System. Die entartete Cope-Umlagerung ist hier schneller als bei irgendeiner anderen bisher beschriebenen Verbindung⁸⁾.



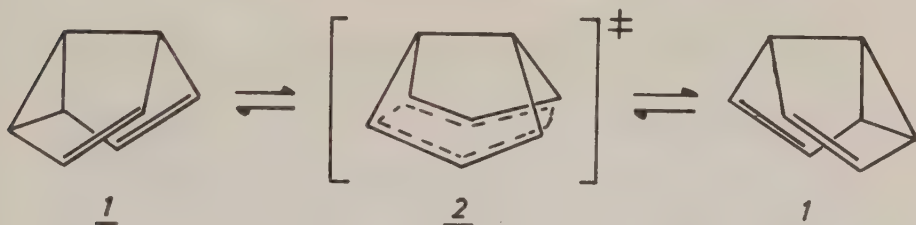
Die nach MINDO/2 berechnete Aktivierungsenthalpie für die Reaktion (1) beträgt 3.6 kcal/mol⁹⁾. Die experimentell (NMR) bestimmte freie Aktivierungsenthalpie beträgt 5.5 kcal/mol bei -140°C¹⁰⁾, die Aktivierungsenthalpie 4.8 ± 0.2 kcal/mol, die Aktivierungsentropie -5.4 ± 3 eu.

Frühere Untersuchungen haben gezeigt, daß das ¹H-NMR-Spektrum des Semibullvalens (nur 3 Signale bei $\delta = 2.98$ (H¹ = H²); 4.17 (H^{2/8} = H^{4/6}); 5.07 (H^{3/7})) bis hinab zu -110°C temperaturunabhängig ist. Daraus hätte man zunächst schließen können, daß seine Struktur der eines Bishomobenzols 2 entspricht.



Danach wäre 2 der erste Fall eines organischen Moleküls, in dem die Struktur, die normalerweise den Übergangszustand eines fluktuierenden Systems (Cope-Umlagerung) repräsentiert, zum Grundzustand geworden ist. Die Annahme, daß 2 Grundzustand des Semibullvalens sei, wurde jedoch von Zimmermann⁸⁾ anhand des UV-Spektrums und des Fehlens eines Ringstromeffektes im Kernresonanzexperiment widerlegt.

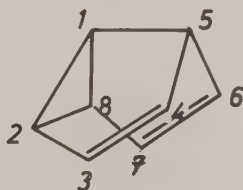
Die Frage, warum das Semibullvalen eine derart hohe Umlagerungsgeschwindigkeit zeigt, läßt sich mit der Ringspannung im Dreiring beant-



worten. Aus Berechnungen von Dewar und Lo⁹⁾ geht hervor, daß beim Übergang vom Grundzustand zum Übergangszustand, die Ringspannung im Dreiring drastisch abnimmt.

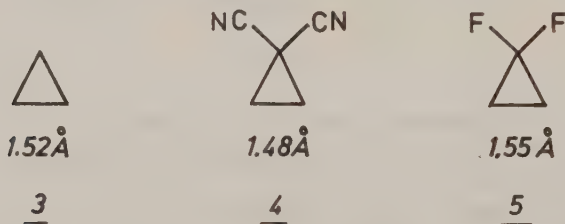
Nachdem feststeht, daß das Semibullvalen die Struktur 1 besitzt, erhebt sich die Frage, wie man Semibullvalene herstellen könnte, die eine Struktur gemäß 2 haben. Man müßte durch die Wahl geeigneter Substituenten entweder den Übergangszustand stabilisieren oder den Grundzustand destabilisieren. Dazu bieten sich prinzipiell zwei Möglichkeiten an:

- a) Substituenten am Dreiring,
- b) Substituenten am Cope-System.



a) Die C-C-Bindungslänge im Cyclopropan ist mit 1.52 Å etwas kürzer als die einer normalen sp^3-sp^3 -Bindung¹¹⁾. Die Bindungslängen und damit die Bindungsstärken im Cyclopropanssystem sind stark von der Art der Substituenten abhängig^{12,13,14)}. Der Einfluß der Substituenten wurde mit Hilfe der Walsh-Orbitale des Cyclopropanes erklärt. Demnach bewirken Substituenten mit π -Acceptoreigenschaften eine Verkürzung der distalen Bindung, d. h., die Bindungsstärke nimmt zu. Substituenten mit π -Donoreigenschaften sollten dagegen die distale Bindung verlängern, d. h., ihre Bindungsstärke herabsetzen.

Diese theoretischen Befunde konnten experimentell durch Röntgenstrukturanalysen des 1,1-Dicyanocyclopropanes 4¹⁵⁾ und des 1,1-Difluorcyclopropanes 5¹⁶⁾ bestätigt werden.



Von H. Günther¹⁷⁾ wurde gezeigt, daß die Lage des Norcaradien-Cycloheptatrien-Gleichgewichts durch die Art der Substituenten R beeinflusst wird:



Besitzen die Gruppen R Acceptoreigenschaften, wird die C^1-C^6 -Bindung gestärkt und das Gleichgewicht liegt auf der Seite von 6. Besitzen die Gruppen R dagegen Donoreigenschaften, wird die C^1-C^6 -Bindung geschwächt und das Gleichgewicht liegt auf der Seite von 7.

Auch im Falle des 1(5)-Cyanosemibullvalens 8 konnte anhand der ^1H -NMR-Spektren gezeigt werden¹⁸⁾, daß das Isomere 8a in Lösung



deutlich überwiegt. Eine Röntgenstrukturanalyse zeigte, daß im Kristall die Cyangruppe am Dreiring sitzt.

Für das Semibullvalen haben Hoffmann und Stohrer¹⁹⁾ durch eine erweiterte Hückelrechnung gezeigt, daß seine Valenzorbitale einen Satz von Molekülorbitalen enthalten, deren Symmetrien den Walsh-Orbitalen des Cyclopropans vergleichbar sind. Dazu wurden die entsprechenden Molekülorbitale von 1 aus den Molekülorbitalen des Cyclopropans ($\text{C}^{1/2/8}$) und des Pentadiens (C^{3-7}) zusammengesetzt (Abb. 2).

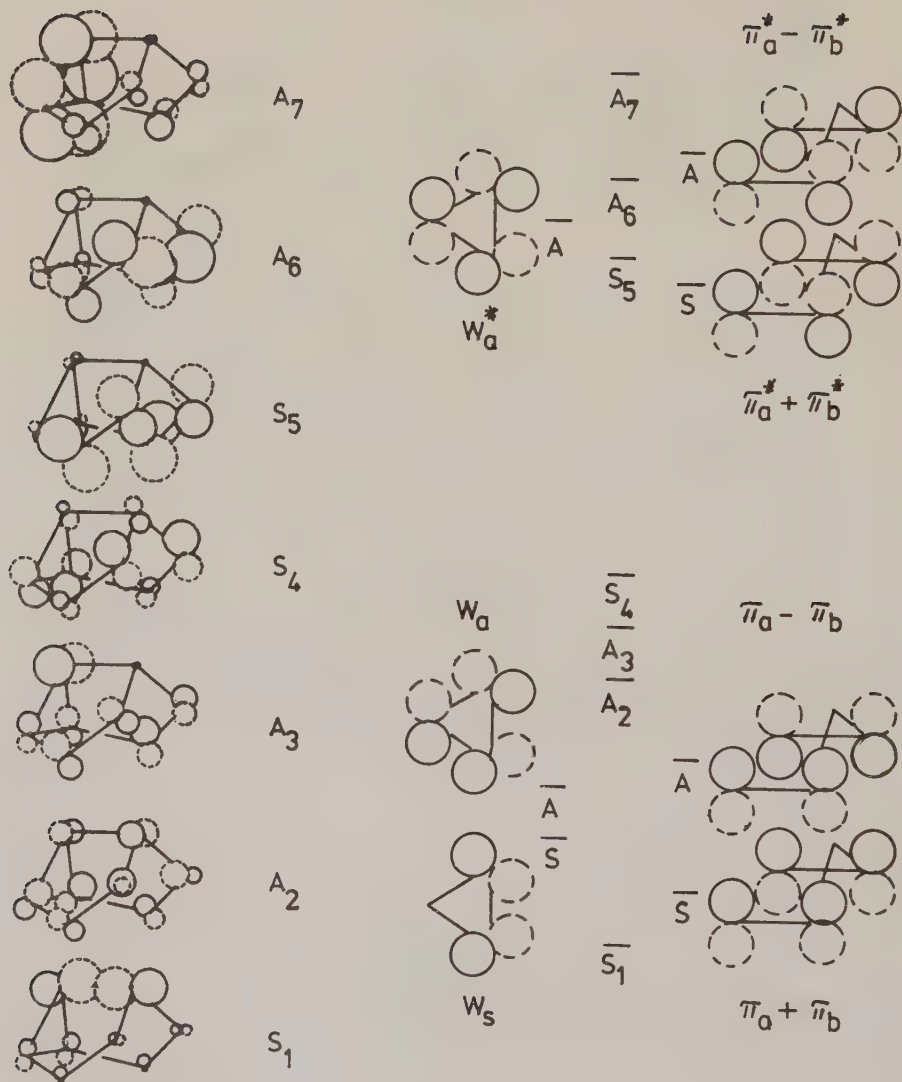
Um den Einfluß eines Acceptors zu beschreiben, muß man das höchste besetzte antisymmetrische Molekülorbital A_3 zur Betrachtung heranziehen. Wie der Abb. 2 zu entnehmen ist, ist der Koeffizient an C^1 stark vergrößert. Die Koeffizienten an C^2 und C^8 sind dagegen verkleinert.

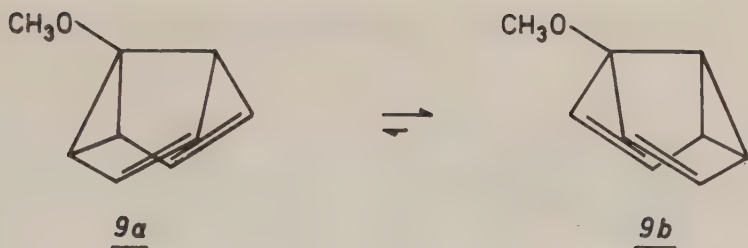
π -Acceptoren an C^1 werden daher durch Elektronentransfer die antibindende Wechselwirkung zwischen den Zentren 2 und 8 verringern, d. h., die Bindung stärken.

Zur Einschätzung der Wirkung eines Donors auf die Valenzorbitale des Semibullvalens muß das tiefste unbesetzte antisymmetrische Molekülorbital A_7 betrachtet werden. Ein π -Donor am Zentrum 1 wird die antibindende Wechselwirkung zwischen C^2 - C^8 verstärken und damit die Bindung schwächen.

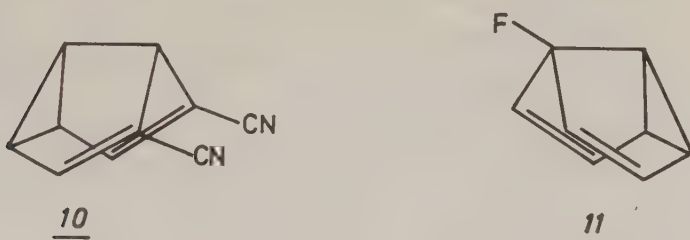
^{13}C -NMR-Studien an der Verbindung 9²⁰⁾ haben gezeigt, daß in Lösung weniger als 10 % des Isomeren 9a vorliegen.

Abb. 2: Molekülorbitale des Semibullvalens

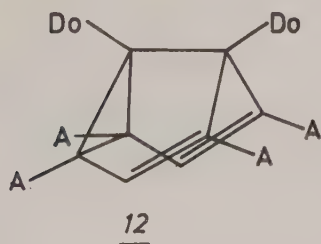




Hoffmann und Stohrer¹⁹⁾ haben für die Modellverbindungen 10 und 11



besonders niedrige Energiebarrieren berechnet. Unter der Annahme, daß die Donor-Acceptor-Effekte additiv sind, sollte eine Kombination von Donorsubstituent am Zentrum 1 und Acceptorsubstituenten an den Zentren 2 und 8 zu einer maximalen Schwächung der $\text{C}^2\text{-C}^8$ -Bindung führen. Erweitert man die Modelle 10 und 11 dadurch, daß man Donor-Acceptor-Reste auch in die Positionen 4,5 und 6 einführt, dann gelangt man zu 12.

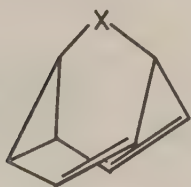


$\text{Do} = \text{Donor}$

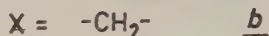
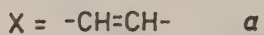
$\text{A} = \text{Acceptor}$

Hier sollte die Öffnung der Bindung $\text{C}^2\text{-C}^8$ erleichtert, die Knüpfung der Bindung $\text{C}^4\text{-C}^6$ erschwert sein. Das könnte dazu führen, daß ein bis-homoaromatischer Grundzustand erreicht wird.

b) MINDO/2-Berechnungen⁹⁾ für die Systeme Bullvalen 13a, Barbara-



13



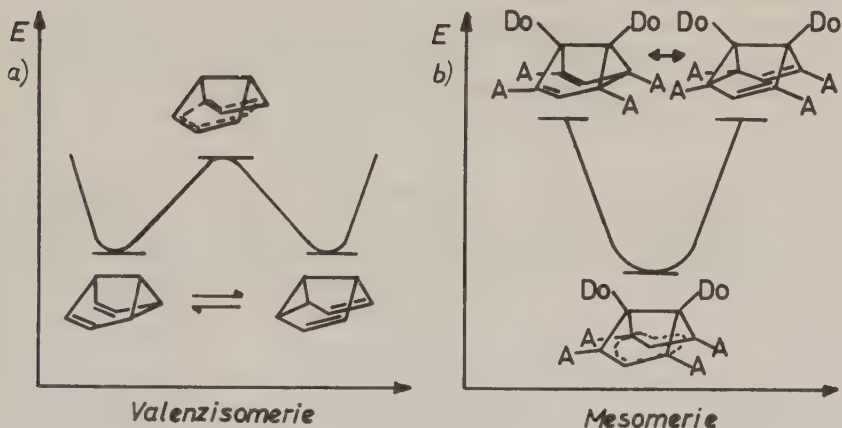
lan 13b und Semibullvalen 1 haben gezeigt, daß der Übergangszustand der Cope-Umlagerung in dem Maß besser durch ein Paar von Allylradikalen zu beschreiben ist, wie die Länge der Brücke X abnimmt ($12a \rightarrow 12b \rightarrow 1$). Die sechs C-Atome des Cope-Systems werden durch die Verkürzung des Abstandes C^1-C^5 elektronegativer. Das bedeutet, daß im Übergangszustand ein Ladungsfluß vom Molekülteil C^1X-C^5 auf die "Cope"-C-Atome stattfindet. Dieses Ergebnis erlaubt eine weitere interessante Aussage über den Substituenteneinfluß:

Substituenten, welche die Elektronegativität der "Cope"-C-Atome erhöhen, sollten den Übergangszustand stabilisieren und die Umlagerung erleichtern. Dagegen sollten Substituenten, welche die Elektronegativität herabsetzen, genau das Gegenteil bewirken. Eine solche Substituentenanordnung ist z. B. in 12 gegeben.

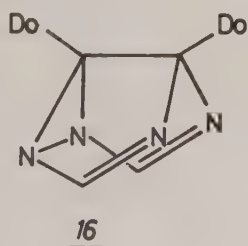
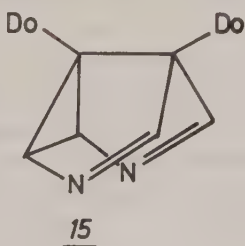
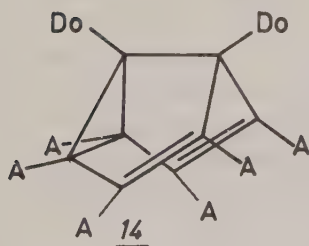
Einen ersten Hinweis auf die Richtigkeit dieser Aussage lieferten Anet und Schenck²¹⁾ durch die Messung der freien Aktivierungsenthalpie der Umlagerung des Octamethylsemibullvalens. Sie fanden einen Wert von 6.4 ± 0.2 kcal/mol bei -141°C , d. h., die Aktivierungsenthalpie liegt um 0.9 kcal/mol höher als beim Semibullvalen selbst, eine Folge der Donorsubstitution in den Allylhälften.

Das Energieprofil der entarteten Cope-Umlagerung von 1 ist in Abb. 3a wiedergegeben. Für den Fall, daß die Substituenten im Modell 12 den ge-

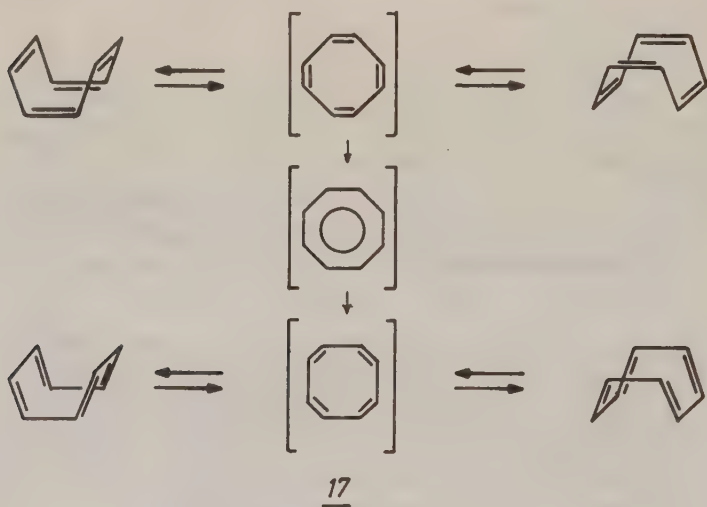
Abb. 3: Energiediagramme des entarteten bzw. bishomoaromatischen Semibullvalens



wünschten Effekt haben, sollte sich das in Abb. 3b dargestellte Energiebild ergeben. Es sollte, wie schon zum Ausdruck gebracht, ein mesomerer, bishomoaromatischer Grundzustand vorliegen, der sich durch zwei "Cope-Grenzstrukturen" beschreiben läßt. Außer 12 wären die unten gezeigten Strukturen 14, 15 und 16 Modelle für mögliche "nichtklassische" Systeme mit delokalisiertem, bishomoaromatischem Grundzustand.

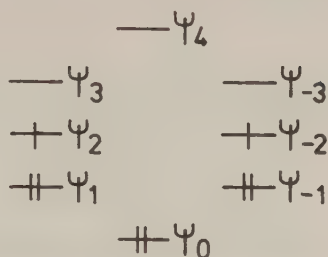


Cyclooctatetraen (COT)²²⁾ 17, ein Strukturisomeres des Semibullvalens, kann ebenfalls unter dem Gesichtspunkt Valenzisomerie versus Mesomerie betrachtet werden. Das COT ist ein Cyclopolyolefin mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen (1.48 Å und 1.34 Å). Es liegt in Wannenformen vor, die über Ringinversion und Bindungsverschiebung miteinander im Gleichgewicht stehen²³⁾.

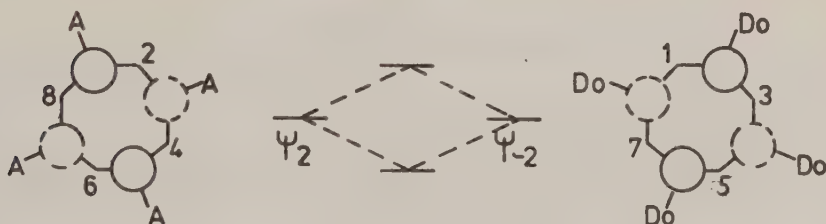


Die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ für die Ringinversion liegt bei 13.7 kcal/mol, die für die Bindungsverschiebung bei 17.1 kcal/mol. Dabei muß eine planare Zwischenstufe durchlaufen werden. Ziel zahlreicher Untersuchungen²⁴⁾ war es, planare Cyclooctatetraene herzustellen. Ein planares COT mit gleichen Bindungslängen hat gemäß seinem MO-Schema (Abb. 4) einen Grundzustand mit entarteten Grenzorbitale.

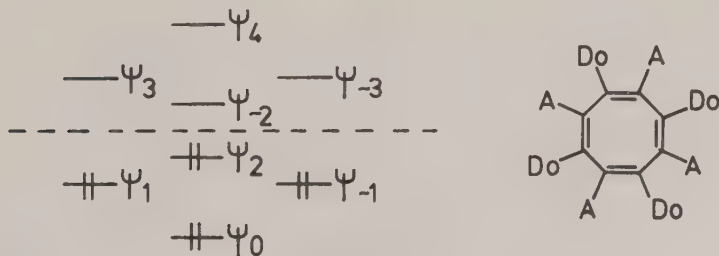
Abb. 4: MO-Schema des Cyclooctatetraetra



Eine Aufhebung der Entartung der Grenzorbitale kann durch Donor- und Acceptor-Reste erreicht werden.

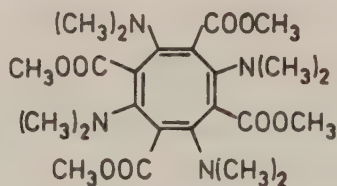


Durch Acceptor-Reste in 1,3,5,7-Stellung wird ψ_2 energetisch abgesenkt, durch Donorreste in 2,4,6,8-Stellung wird ψ_{-2} energetisch angehoben. Die Kombination von 4 Donor- und 4 Acceptor-Resten führt zu nachstehendem Energieschema:



Man erkennt, daß ein solches Donor-Acceptor-COT einen Singulett-grundzustand hat und gegenüber einem unsubstituierten COT stabilisiert ist.

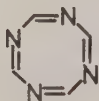
Ein "push-pull"-Cyclooctatetraen könnte also planar sein, obwohl auch ein wannenförmiges COT durch Donor-Acceptor-Substituenten stabilisiert werden kann. HMO-Rechnungen für die Verbindung 18 zeigen, daß hier die



18

Entartung der Grenzorbitale aufgehoben ist und das Molekül über eine beträchtliche Delokalisierungsenergie verfügt²⁵⁾.

MNDO-Berechnungen²⁶⁾ ergeben, daß 1,3,5,7-Tetraazacyclooctatetraen 19 (Tetrazocin) ebenfalls planar sein sollte. Zusätzliche Donoren in den

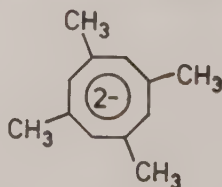


19

Positionen 2,4,6 und 8 müßten, wie bei 18, den Effekt verstärken.

Aromatische Abkömmlinge des COT lassen sich durch Reduktion oder durch Oxidation gewinnen:

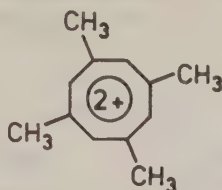
Das COT-Dianion ist im Sinne von Hückel ein 10π -Aromat:



20

Die Verbindung 20 zeigt im Protonenresonanzspektrum^{27,28)} zwei Singulets, die gegenüber der Ausgangsverbindung zu tieferem Feld verschoben sind. Durch eine Röntgenstrukturanalyse des entsprechenden Diglyme-Komplexes²⁹⁾ konnten gleiche Bindungslängen (1,41 Å), sowie die Planarität des Achtrings nachgewiesen werden.

Das COT-Dikation ist im Sinne von Hückel ein 6π -Aromat.



21

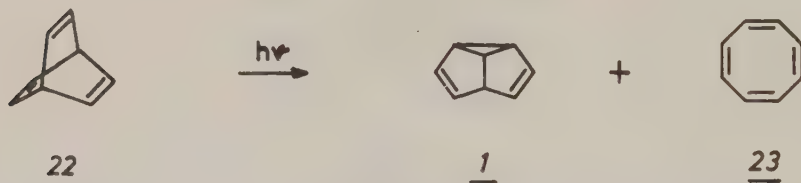
Auch im Falle von 21 konnte die Aromatizität anhand von spektroskopischen Daten nachgewiesen werden³⁰⁾.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, geeignete Substituenten für die Modelle 12 und 14 zu finden, Synthesen für 12, 14 und 16 zu entwickeln und zu untersuchen, inwieweit die Eigenschaften donor-acceptor-substituierter Semibullvalene den theoretischen Vorhersagen entsprechen. Weiter sollte versucht werden, Derivate von 19 zu gewinnen, entweder auf dem Weg über 16 oder auf andere Weise.

B. Allgemeiner Teil

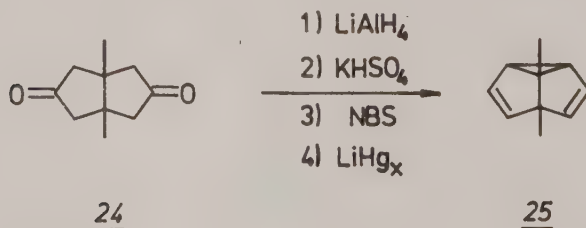
1. Bekannte Semibullvalene-Synthesen

Zimmermann und Grunewald³¹⁾ fanden 1966, daß bei der Photolyse des Bicyclo(2.2.2)octans (22), neben Cyclooctatetraen das Semibullvalen (1) entsteht (je nach Reaktionsbedingungen in unterschiedlichem Mengenverhältnis).



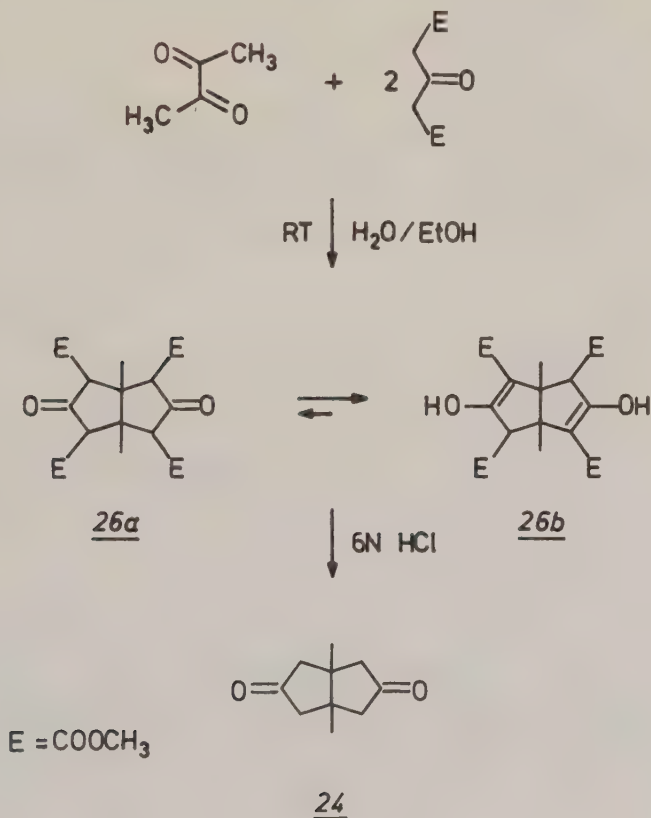
Zahlreiche weitere Synthesen von 1 wurden in den darauffolgenden Jahren entwickelt. Ihr gemeinsames Merkmal ist die Umlagerung eines vorhandenen $(CH)_8$ -Gerüsts; als Ausgangsverbindungen dienten Strukturisomere des Semibullvalens, wie z. B. Barrelen³²⁾, Cyclooctatetraen³³⁾ und Tricyclo(3.3.0.0^{2,6})octa-3,7-dien³⁴⁾ bzw. deren Derivate.

Alle bis zum Beginn dieser Arbeit bekannten substituierten Semibullvalene wurden in mehrstufigen Synthesen aus Vorläufern, welche bereits die gewünschten Substituenten enthielten, hergestellt³⁵⁻⁴³⁾. Als Beispiel sei hier nur die Synthese des 1,5-Dimethylsemibullvalens (25) erwähnt, das man über mehrere Stufen aus dem 1,5-Dimethyl-3,7-dioxobicyclo(3.3.0)octan (24) erhält.



1.1. Synthesemöglichkeiten für acceptorsubstituierte Semibullvalene; Syntheseplanung

Eine geeignete Ausgangsverbindung zur Synthese acceptorsubstituierter Semibullvalene ist der 1,5-Dimethyl-3,7-dioxobicyclo-(3.3.0)-octan-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester (26), den man durch Kondensation von Diacetyl mit Acetondicarbonsäuredimethylester erhält⁴⁴⁾. Aus 26 entsteht durch Verseifung und Decarboxylierung 1,5-Dimethyl-3,7-dioxobicyclo(3.3.0)octan (24)⁴⁴⁾.

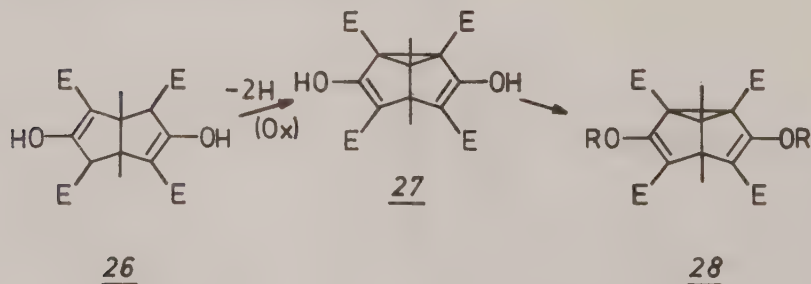


Leichter als in der Literatur beschrieben erhält man 26, wenn man die Kondensation in stark verdünnter wäßriger Lösung (5:1-Gemisch aus Wasser und Ethanol) durchführt. Die Ausbeuten liegen dann weit über 90 %.

Tabelle 1: Spektroskopische Daten von 24 und 26

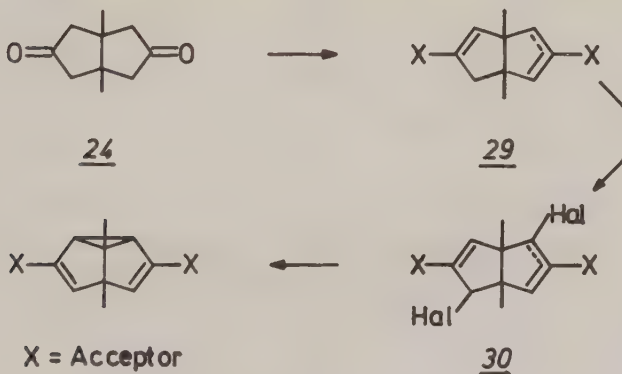
	$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm)	IR(KBr) ν (cm $^{-1}$)	$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm)
<u>24</u>	1.26 (s; 6H, CH $_3$) 2.43 (s; 8H, CH $_2$)	2980 1740	
<u>26</u>	1.30 (s; 6H, CH $_3$) 3.73 (s; 6H, COOCH $_3$) 3.86 (s; 6H, COOCH $_3$) 3.93 (s; 2H, CH) 10.50 (s; 2H, OH)	3420 1740 1660, 1630 (α , β -unges. Ester in Enolform; chelatisiert)	18.05 (CH $_3$) 51.64 52.16 (COOCH $_3$) 54.25 (C $^{1/5}$) 58.28 (C $^{4/8}$) 109.46 (C $^{2/6}$) 169.32 (C $^{3/7}$) 170.49 170.89 (COOCH $_3$)

Die Verbindung 26 liegt ebenso wie ihr Nor-Derivat^{45,46)} ausschließlich in der Dienolform 26b vor, wie man anhand der spektroskopischen Daten (s. Tab. 1) feststellen kann. Der Tetraester 26b ist gewissermaßen ein hydriertes Semibullvalen. Seine Oxidation sollte direkt zu einem Semibullvalentetracarbonsäureester führen.



Verbindungen des Typs 27 und 28 würden dem eingangs beschriebenen Modell 12 entsprechen, d. h. Donorsubstituenten in den Positionen 1 und 5 und Acceptorsubstituenten in den Positionen 2,4,6 und 8 aufweisen. Darüberhinaus sollten durch weitere Derivatisierung in 3,7-Stellung auch Semibullvalene zu erhalten sein, die an allen sechs "Cope"-C-Atomen Acceptorreste tragen.

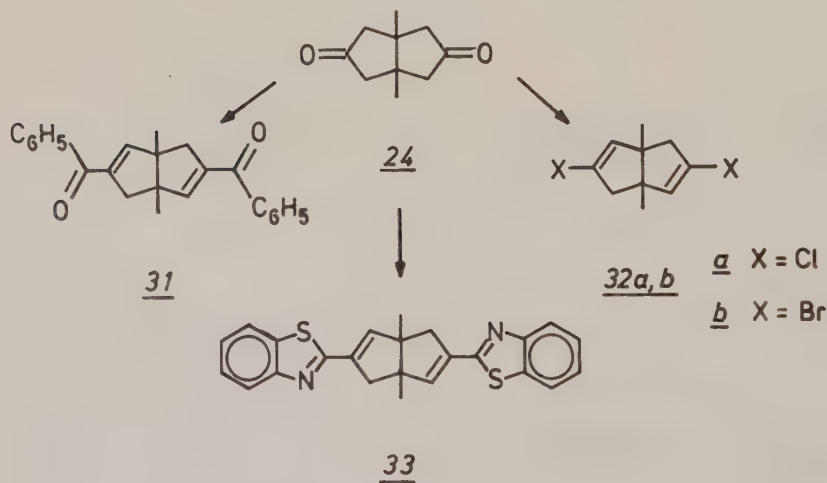
Ausgehend von der Verbindung 24 sollten Systeme entwickelt werden, die nur in den Positionen 3 und 7 Acceptorreste tragen. Dazu bieten sich mehrere Wege an, deren erster Schritt stets die Derivatisierung der Carbonylgruppe ist:



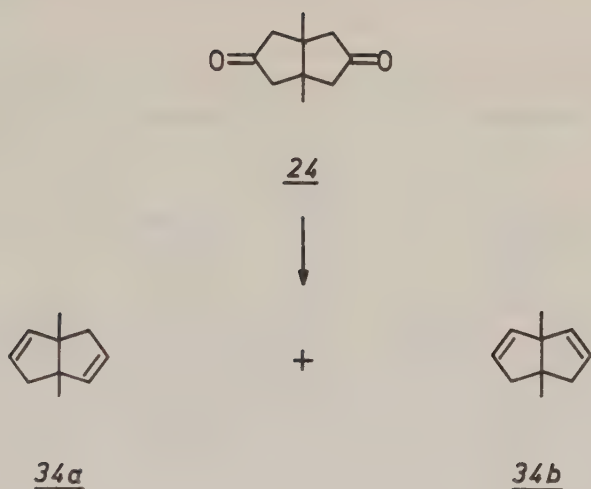
Durch Einführung der Doppelbindung, anschließende Allylhalogenierung und Enthlogenierung, sollten nach der von Askani beschriebenen Methode¹⁵⁾ 3,7-acceptorsubstituierte Semibullvalene mit Donorresten in 1,5-Stellung zu synthetisieren sein.

1.2. 3,7-Acceptorsubstituierte 1,5-Dimethylbicyclo(3.3.0)octadiene;
MO-Betrachtungen zum Isomerenverhältnis 2,6-Dien/2,7-Dien.

Im Rahmen der vorangegangenen Diplomarbeit⁴⁷⁾ wurden einige Verbindungen des Typs 29 hergestellt. Sie sollten, wie dort beschrieben, nach dem obigen Schema zu 3,7-acceptorsubstituierten Semibullvalenen führen. Aus dem Diketon 24 wurden auf unterschiedlichen Wegen^{48,49,50)} die Olefine 31, 32a,b und 33 erhalten.

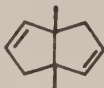
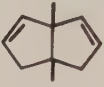
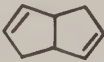
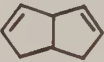
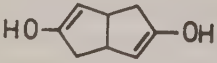
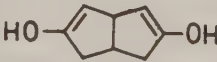
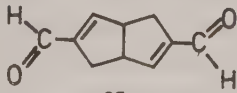
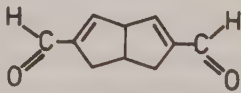


Aufgrund der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ist den Verbindungen die angegebene 2,6-Dien-Struktur zuzuordnen. Die tautomeren 2,7-Diene, die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei Singulets für die Methylprotonen zeigen müßten, wurden in keinem Fall gefunden. Wie von Askani¹⁵⁾ berichtet, entstehen dagegen bei der Olefinbildung aus 24 die beiden Isomeren 34a und 34b im Verhältnis 3:1, nahezu unabhängig von der Art der Substituenten in 3,7-Stellung:



Aufgrund dieser Diskrepanz führte H.-U. Wagner MNDO-Berechnungen durch, die Aussagen über den Substituenteneinfluß auf das a/b-Isomerenverhältnis erlauben (s. Tab. 5). Für die Berechnungen wurde vom Grundkörper 35 ausgegangen. Als Modell für den Donorrest diente die Hydroxylgruppe in Verbindung 36. Als Modell für den Acceptorrest diente die Formylgruppe in Verbindung 37. Wie die erhaltenen Werte zeigen, nimmt die Stabilität der 2,6-Diene (35a - 37a) im Vergleich zu den 2,7-Dienen (35b - 37b) zu, wenn man vom Grundkörper 35 zu den substituierten Systemen übergeht. Das rechnerische Ergebnis für das a/b-Isomerenverhältnis von 34 steht mit dem praktischen Ergebnis in Einklang.

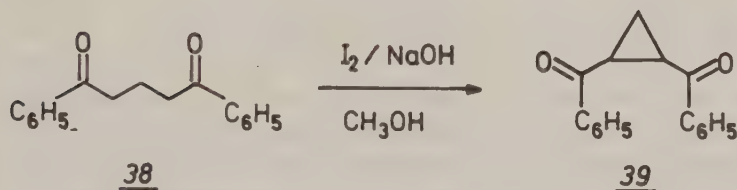
Tabelle 5: Bildungswärmen (H_f in kcal/mol) für MNDO-optimierte Strukturen von 2,6- und 2,7-Bicyclooctadienen und Energieunterschiede ΔE ($H_f(2.7) - H_f(2.6)$) zwischen den isomeren Dienen a und b

2.6-Dien	H_f	2.7-Dien	H_f	E
 <u>34a</u>	24.3	 <u>34b</u>	+25.0	+0.7
 <u>35a</u>	21.2	 <u>35b</u>	+21.7	+0.5
 <u>36a</u>	-78.7	 <u>36b</u>	-77.9	+0.8
 <u>37a</u>	-45.3	 <u>37b</u>	-44.2	+1.1

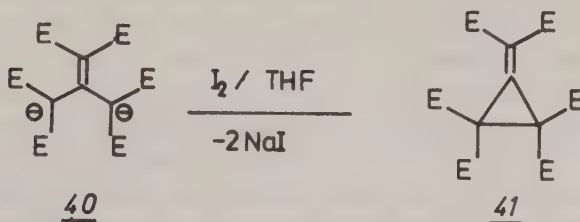
2. Tetraacceptorsubstituierte Semibullvalene

2.1. Allgemeines zur Syntheseplanung

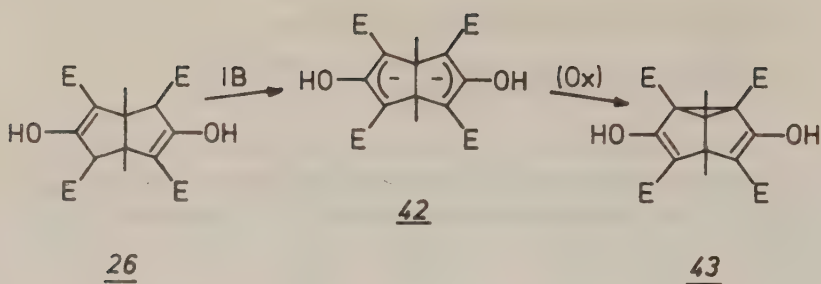
Die intramolekulare oxidative Kupplung von Dianionen ist in einigen Beispielen beschrieben^{51,52)}. Das Dibenzoylpropan 38 läßt sich z. B. mit Iod in einer einfach auszuführenden Reaktion⁵³⁾ zum Dibenzoylcyclopropan 39 oxidieren.



Die Oxidation des Dianions 40 mit Iod in Tetrahydrofuran liefert das Methylencyclopropan 41⁵⁴⁾.

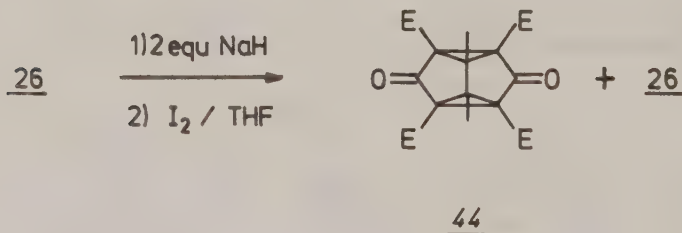


1,5-Dimethyl-3,7-dioxobicyclo(3.3.0)octan-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester 26 entspricht vom Typ her den Verbindungen 38 und 40. Eine Oxidation des Dianions von 26 könnte daher unmittelbar zum Semibullvalen 43 führen.



2.2. Umsetzung von 26 mit Natriumhydrid und Oxidation mit Iod

Läßt man 26 mit zwei Äquivalenten Natriumhydrid in Tetrahydrofuran reagieren und oxidiert das Reaktionsgemisch anschließend mit Iod, kann wider Erwarten nicht das Semibullvalen 43 isoliert werden. Produkt der Umsetzung ist vielmehr ein 1:1-Gemisch von 26 mit dem Tetracyclus 44.



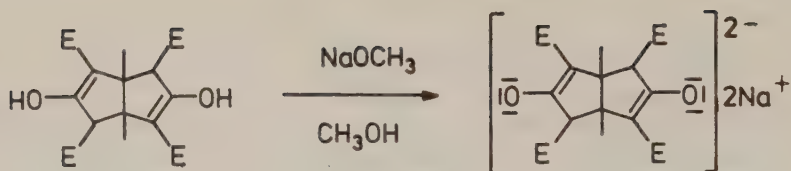
Die Ausbeute an 44 kann durch Umsetzung von 26 mit vier Äquivalenten Natriumhydrid und anschließende Oxidation auf 55% Reinausbeute gesteigert werden. 44 ist ein farbloser, kristalliner Festkörper, dessen spektroskopische Daten in Tabelle 9 zusammengefaßt sind.

Tabelle 9: Spektroskopische Daten von 44

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta(\text{ppm})$	$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta(\text{ppm})$	m/e
1.73 (s; 6H, CH_3)	8.54 (q; CH_3)	394 (M^+ , < 10%)
3.80 (s; 12H, COOCH_3)	48.00 (s; $\text{C}^{1/5}$)	379 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, < 10%)
IR(KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$	49.83 (s; $\text{C}^{2/4/6/8}$)	363 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$, < 50%)
	53.19 (q; COOCH_3)	350 ($\text{M}^+ - \text{CO}_2$, 100%)
2960	161.98 (s; COOCH_3)	59 (CO_2Me , 87,5%)
2920	189.55 (s; $\text{C}=\text{O}$)	44 (CO_2 , 50%)
2840		
1750-1720 ($\text{C}=\text{O}$)		

Das $^1\text{H-NMR}$ - und das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind mit der hohen Symmetrie der Verbindung 44 im Einklang. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt nur zwei Signale im Intensitätsverhältnis 2:1, entsprechend sechs Protonen der zwei Methylgruppen an den Brückenköpfen und zwölf Protonen der Methylesterfunktionen. Im Vergleich zur Ausgangsverbindung 26 (vgl. Tab. 1) sind hier alle vier Estergruppen äquivalent. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum findet man sechs Signale, entsprechend sechs verschiedenen C-Atomen der Struktur 44. Auch hier fällt im Vergleich zu 26 die Äquivalenz der Estercarbonylgruppen auf. - Das IR-Spektrum weist zwischen 1750 und 1720 cm^{-1} überlagerte Carbonylfrequenzen auf. - Im Massenspektrum findet man bei m/e = 394 den Molekülpeak, sowie charakteristische Fragmentierungen, wie die Abspaltung von Methyl-, Methoxy- und Carbomethoxygruppen.

Nach dem allgemeinen Verfahren zur Überführung von β -Dicarbonylverbindungen in ihre Alkalimetallsalze⁵⁵⁾ gelangt man ausgehend von 26 zu dem Dinatriumsalz 42. Auch bei der Oxidation von 42 mit Iod in Tetra-



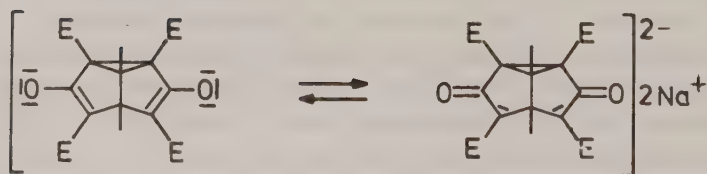
26

42

hydrofuran erhält man ein Gemisch aus dem Tetracyclus 44 und 26. Man kann daher davon ausgehen, daß im Reaktionsgemisch die Spezies 42, 43 und 45 nebeneinander vorliegen.



43



45

Das Dianion 42 deprotoniert bereits gebildetes 43 zu 45, welches zum Tetracyclus 44 oxidiert wird. 42 geht dabei wieder in die Ausgangsverbindung 26 über. Damit ist nachgewiesen, daß die Bildung von 44 nicht über ein Tetraanion von 26 verläuft.

2.2.1. Röntgenstrukturanalyse ^{*} von 44; Substituenteneffekte am Cyclopropanring

Die Elementarzelle von 44 gehört dem monoklinen System an.

Gitterkonstanten:

Raumgruppe C2/c

$$a = 21.578 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90.00^\circ$$

$$b = 7.171 \text{ \AA}$$

$$\beta = 94.84^\circ$$

$$c = 23.124 \text{ \AA}$$

$$\gamma = 90.00^\circ$$

Die Elementarzelle enthält 4 Moleküle. Die Ortsparameter der Atome eines Moleküls sind in Tabelle 1 (s. Anhang) wiedergegeben. Die Nummerierung der Atome ist aus Abbildung 6 ersichtlich. Die Strukturverfeinerung erfolgte bis zu einem R-Wert von 4.4 %.

Aus Abbildung 5 sind die Bindungslängen in 44 zu entnehmen. Besonders deutlich zeigt sich hier der eingangs beschriebene Substituenteneinfluß auf die Bindungslängen im Cyclopropanring¹²⁾. Demnach führt eine Wechselwirkung von π -Acceptoren mit den Walsh-Orbitalen zu einer Verkürzung der distalen Bindung, dagegen werden die lateralen Bindungen verlängert. In 44 ist jeweils nur eine Estergruppe zu dieser Wechselwirkung befähigt (s. Abb. 7), die andere ist um 84° gegenüber der zur optimalen Wechselwirkung befähigten "bisected"-Stellung verdreht (s. Abb. 8). Die Carbonylgruppen in 3,7-Stellung können ebenfalls mit den Walsh-Orbitalen wechselwirken (Abweichung von den idealen Stellungen 13° bzw. 22°). Dargestellt an einem der Cyclopropanringe ($C^1-C^2-C^8$) ergibt sich folgendes qualitatives Bild (s. Abb. 10), in dem bindungsverlängernde Wirkungen durch +, bindungsverkürzende durch - gekennzeichnet sind:

* Dr. U. Nagel

Abbildung 5: Bindungslängen in 44

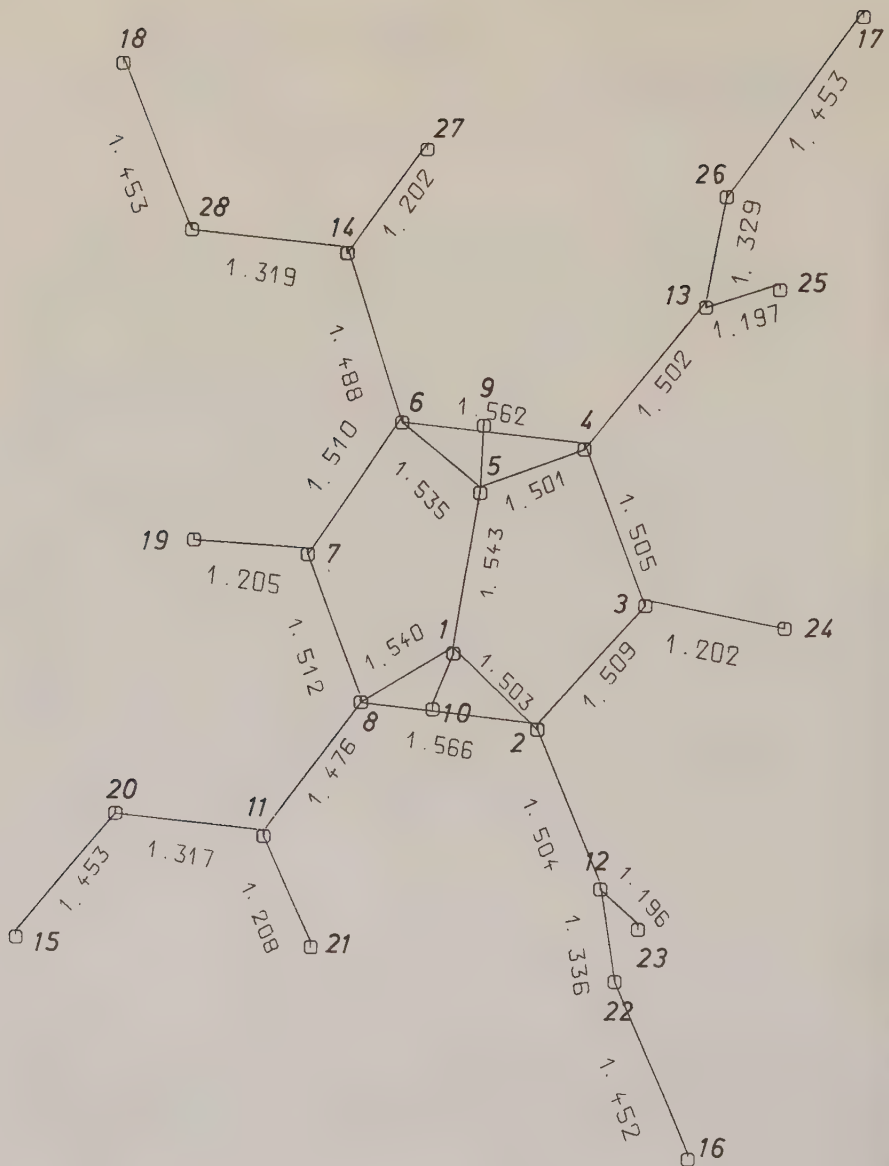
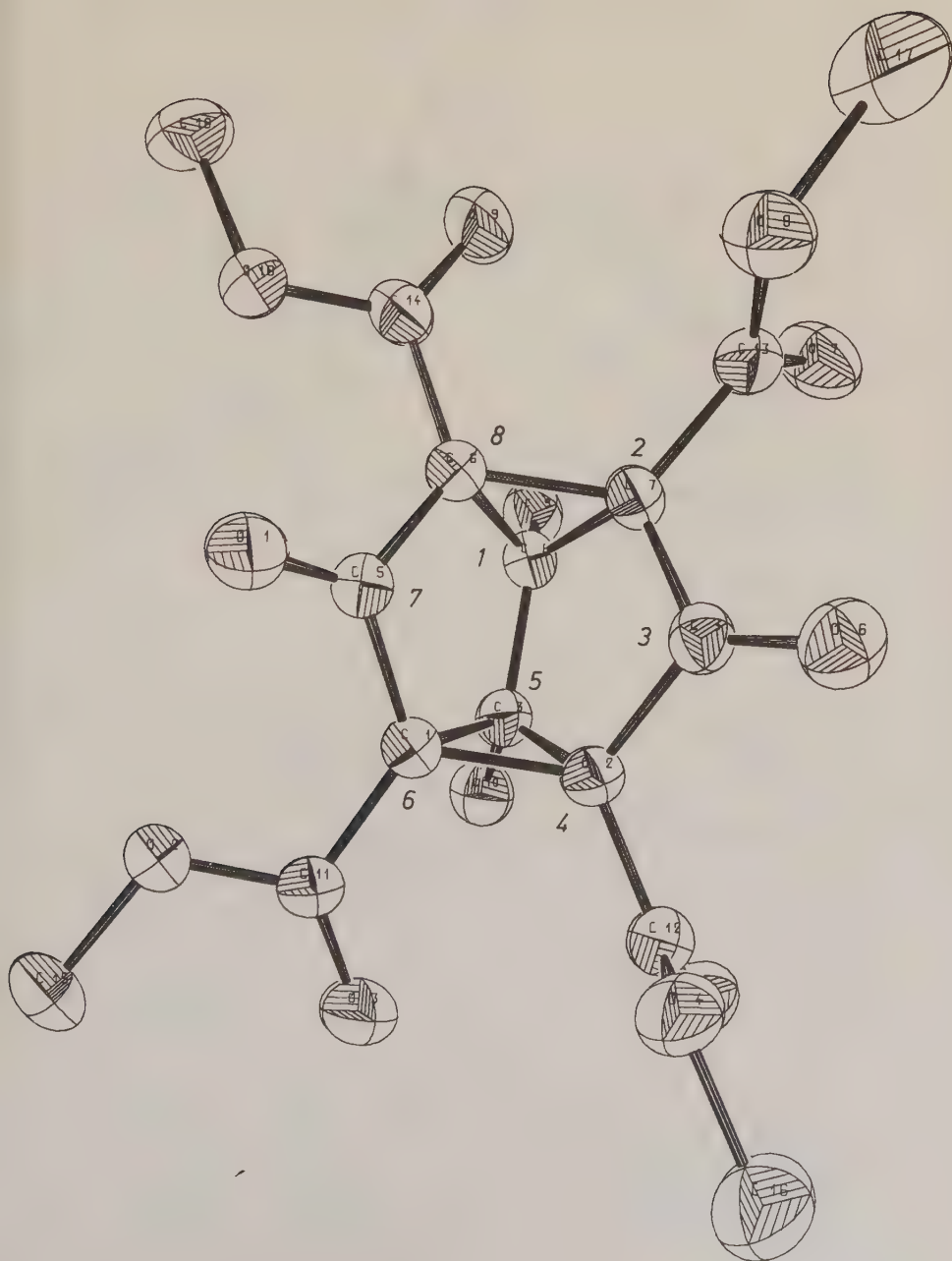


Abbildung 6: ORTEP-Darstellung von 44



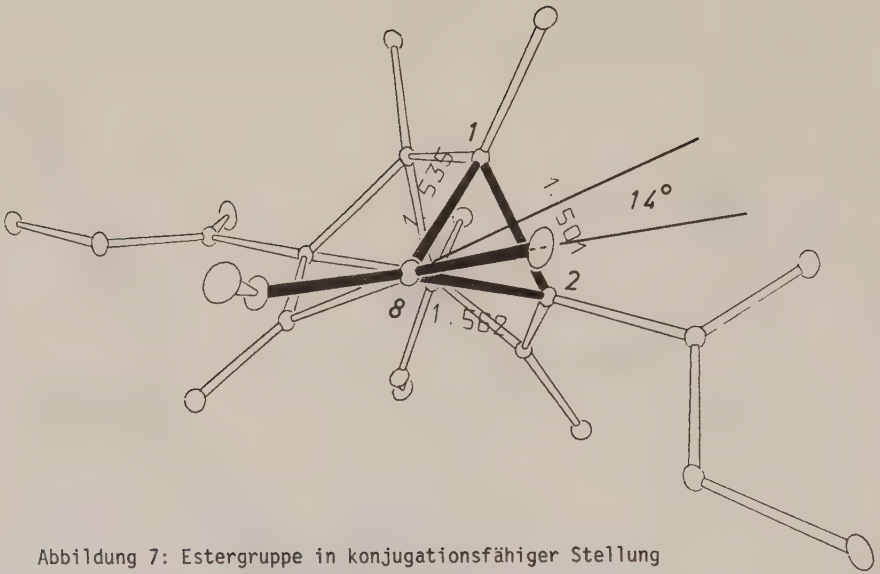


Abbildung 7: Estergruppe in konjugationsfähiger Stellung zum Cyclopropanring

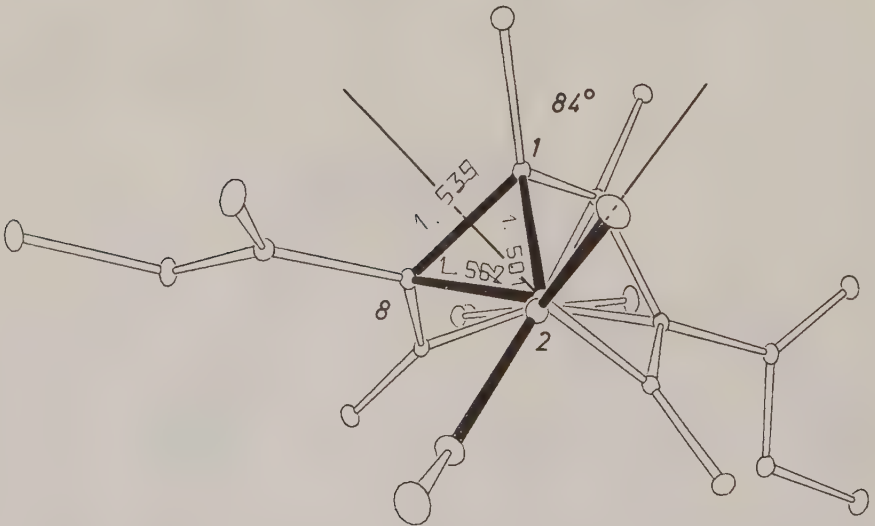


Abbildung 8: Estergruppe in "nicht konjugationsfähiger" Stellung zum Cyclopropanring

Abbildung 9: ORTEP-Stereo-Darstellung von 44 und Stereo-Ansicht der Zelle

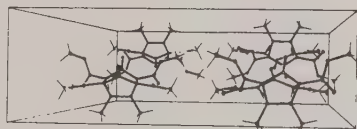
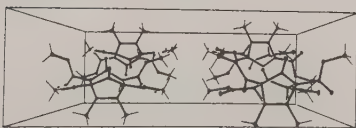
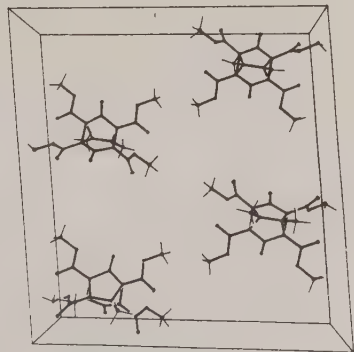
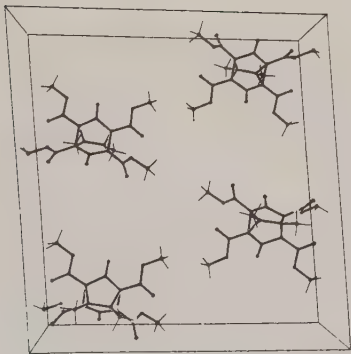
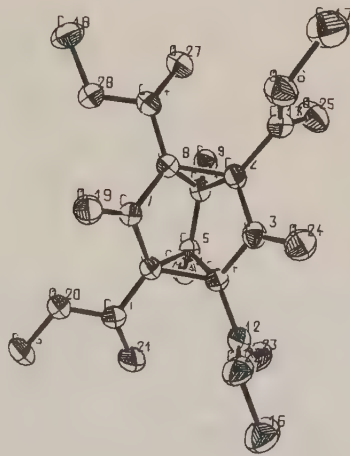
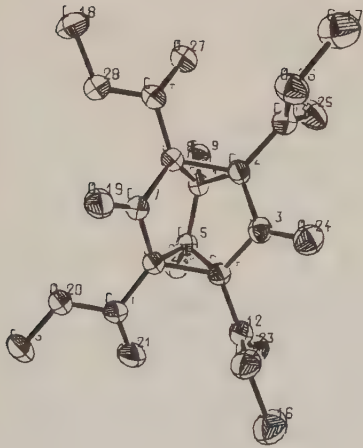
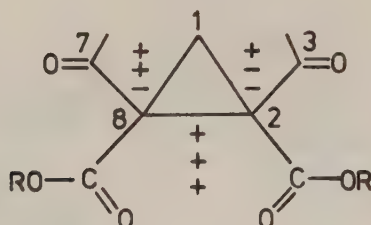


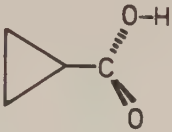
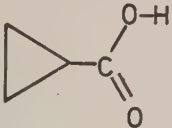
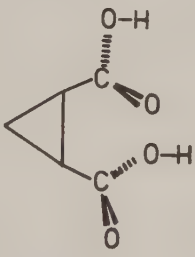
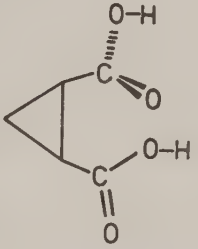
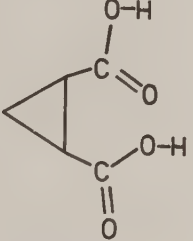
Abbildung 10: Bindungsverlängernde (+) und bindungsverkürzende (-) Effekte am Cyclopropanring ($C^1C^2C^8$)



Die Estergruppe an C^8 bewirkt eine Verkürzung der distalen Bindung (C^1-C^2), die lateralen Bindungen (C^2-C^8 und C^1-C^8) werden verlängert. Die Carbonylgruppe an C^7 verkürzt die distale Bindung (C^1-C^2), die lateralen Bindungen (C^2-C^8 und C^1-C^8) werden verlängert. Die Carbonylgruppe an C^3 hat eine Verkürzung der distalen Bindung (C^1-C^8) und eine Verlängerung der lateralen Bindungen (C^1-C^2 und C^2-C^8) zur Folge. Damit lassen sich die Bindungslängen von 1.566 Å für C^2-C^8 , 1.540 Å für C^1-C^8 und 1.503 Å für C^1-C^2 erklären (die Bindungslänge im unsubstituierten Cyclopropanring beträgt 1.520 Å).

Die unterschiedliche Stellung der Estergruppen zum Cyclopropanring erscheint zunächst als überraschend. Die MNDO-Berechnungen der Geometrie von Cyclopropan-carbonsäure und anschließende ab initio-Energieberechnung⁵⁶⁾ mit dem 4-31G-Basisatz ergibt, daß die "bisected"-Stellung (0^0) der Carboxylgruppe um 4 kcal stabiler als die um 90^0 gedrehte, nicht konjugierte Stellung. H.-U. Wagner⁵⁷⁾ hat mit dem gleichen Verfahren (MNDO-Geometrie-Optimierung, ab initio-Energieberechnung) drei mögliche Stellungen für die Carboxylgruppen in cis-Cyclopropandicarbonsäure berechnet (s. Tab. 10). Danach ist die zweifach nicht konjugierte Stellung ($90^0, 90^0$) am instabilsten, die $0^0|90^0$ -Stellung jedoch stabiler als die zweifach konjugierte $0^0|0^0$ -Stellung. Modellbetrachtungen zeigen, daß die $0^0|90^0$ -Stellung die geringste sterische Wechselwirkung der Carboxylgruppen aufweist.

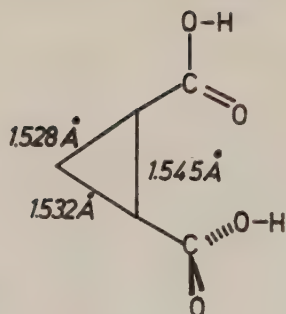
Tabelle 10: Relative Energien (kcal/mol) für acceptorsubstituierte Cyclopropane

			
	0° a)		90° b)
kcal/mol	0		4
			
	0°/0°	0°/90°	90°/90°
kcal/mol	0	- 3	+ 4

a) 0° = maximale Wechselwirkung

b) 90° = keine Wechselwirkung

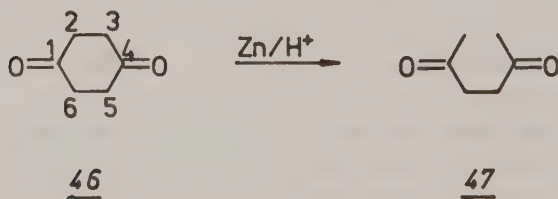
Auch die berechnete Geometrie dieser stabilsten Form ergibt die richtige Abstufung der Bindungslängen im Cyclopropanring.



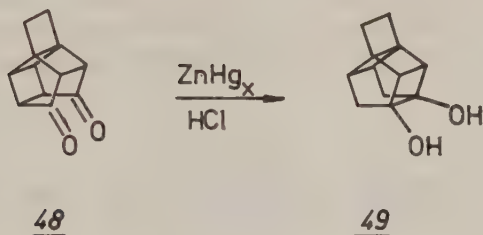
Einige Derivate des Tetracyclus 44 sind schon bekannt^{58,59}). Bei der vorläufigen Veröffentlichung der Synthese von 44⁶⁰) wurde für das Gerüst der Name Fiscellan⁶¹) vorgeschlagen. Im Verlauf dieser Arbeit wurde eine Röntgenstrukturanalyse des 2,6-Dibromo-4,8-dimethyl-3,7-dioxotetracyclo-(3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6})octans⁶²) veröffentlicht, die ähnliche Effekte auf die Bindungslängen der Cyclopropanringe zeigt wie in 44.

2.3. Synthesen von Semibullvalentetracarbonsäureestern ausgehend von 44.

Wie bekannt, lassen sich 1,4-Diketone mit Alkali- und Erdalkalimetallen "fragmentierend" reduzieren. Die Reduktion, z. B. des 1,4-Cyclohexandions 46 liefert unter Spaltung der C²-C³-Bindung das 1,4-Dion 47⁶³).

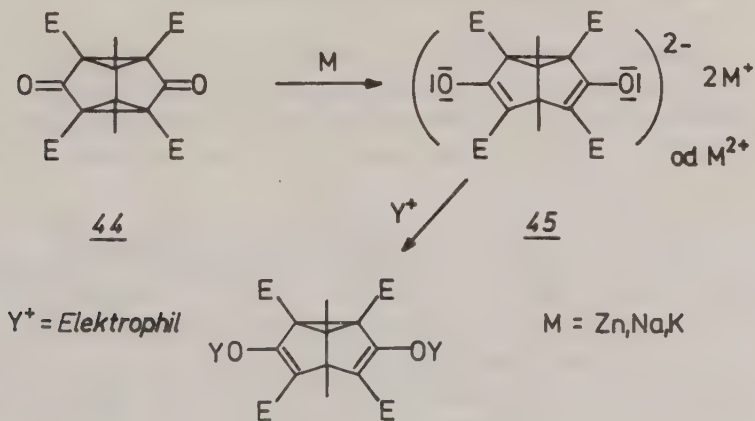


Im Falle des 3,6-Dioxopentacyclo(6.2.2.0^{2,7}.0^{4,10}.0^{5,9})(48)



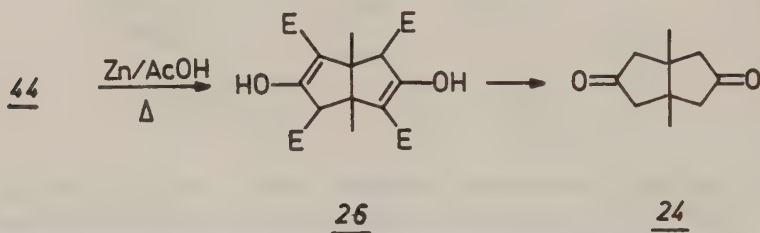
wird unter reduzierenden Bedingungen ebenfalls die C²-C³-Bindung gespalten⁶⁴⁾. Da hier die Carbonylgruppen stark miteinander wechselwirken, findet anschließend eine neue C-C-Verknüpfung zwischen den Carbonylkohlenstoffatomen (Pinakolbildung) zu 49 statt.

Auch 44 ist ein 1,4-Diketon. Durch eine gezielte Zweielektronen-Reduktion ist die Öffnung eines der beiden Dreiringe zu erwarten. Damit ist man auf der Oxidationsstufe des Semibullvalens. 45 könnte entweder isoliert oder mit geeigneten Elektrophilen abgefangen werden.



2.3.1. Reduktion von 44 mit Zink in Eisessig⁶⁵⁾

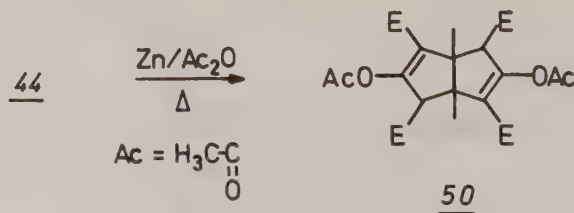
Versucht man 44 mit Zink in Eisessig zu reduzieren, so findet bei Raumtemperatur keine Umsetzung statt. Erwärmt man das Reaktionsgemisch auf 80° - 100° C, so läßt sich ausschließlich das Diketon 24 isolieren.



Die Reduktion muß also zum Tetraester 26 geführt haben, der dann spontan verseift und decarboxyliert wurde.

2.3.2. Reduktion von 44 mit Zink in Acetanhydrid⁶⁵⁾

Versucht man 44 mit Zink in Acetanhydrid bei Raumtemperatur zu reduzieren, findet wieder keine Umsetzung statt. 44 wird unverändert zurück-erhalten. Erst beim Erwärmen auf 80 - 100° C tritt Reaktion ein. Die Reduktion bleibt aber wieder nicht auf der Stufe des Semibullvalens



stehen, sondern führt in 70 % Ausbeute direkt zum Dienoldiacetat 50 (farblose Nadeln; spektroskopische Daten s. Tab. 11).

Tabelle 11: Spektroskopische Daten von 50

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})
1.40 (s; 6H, CH_3)	18.03 (q; CH_3)	2960
2.15 (s; 6H, CH_3COO)	20.78 (q; CH_3COO)	1708
3.70 (s; 12H, COOCH_3)	51.61, 52.25 (q; COOCH_3)	1730
4.15 (s; 2H, CH)	55.88 (s; $\text{C}^{1/5}$)	1780
m/e	58.03 (d; $\text{C}^{4/8}$)	UV-Vis (CH_3CN) λ_{max} (nm (lg ϵ))
482 (M^+ ; 3%)	125.79 (s; $\text{C}^{2/6}$)	218 (4.61)
451 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$; 9%)	155.05 (s; $\text{C}^{3/7}$)	
31 (OCH_3^+ ; 18%)	162.98, 166.68 (s; COOCH_3 , konjugiert und nicht konjugiert)	
	170.31 (s; CH_3COO)	

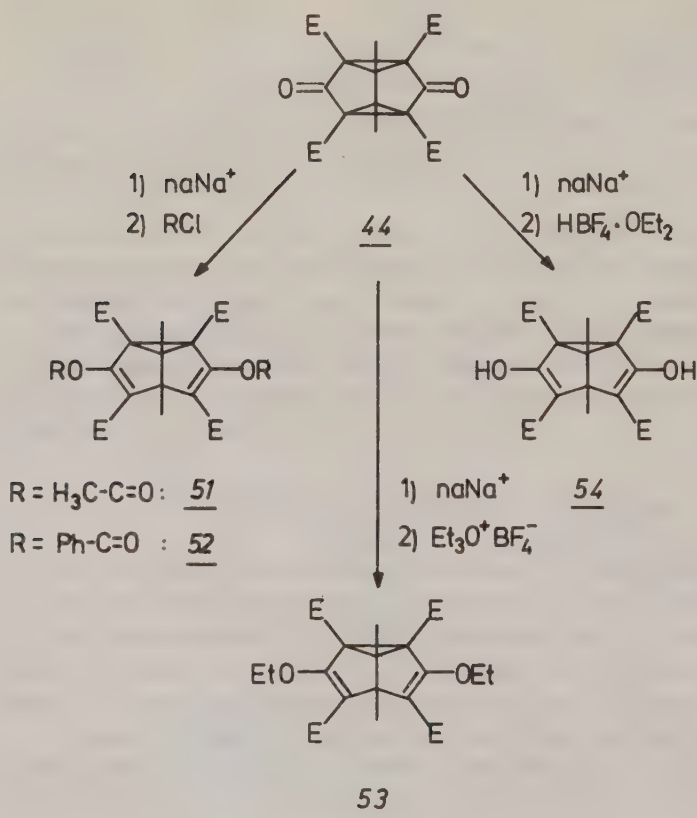
Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung 50 zeigt ein Intensitätsverhältnis der Protonensignale von 3:3:6:1. Erstaunlicherweise ergeben die Ester-methylprotonen ein einziges Singulett, was aufgrund ihrer unterschiedlichen Umgebung nicht zu erwarten ist. Das IR-Spektrum dagegen zeigt Banden sowohl für die konjugierten, wie für die nicht konjugierten Estergruppen bei 1708 bzw. 1730 cm^{-1} .

2.3.3. Reduktion von 44 mit Natriumdihydronaphtylid^{66,67)}

Die tiefgefärbten Lösungen der Radikalanionen, die bei der Reaktion von Alkalimetallen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Naphthalin, in Ethern entstehen, stellen gute Reduktionsmittel dar. Das Metall liegt bei diesen Reagentien gewissermaßen in flüssiger Form vor und man kann unter besonders milden Bedingungen reduzieren. Der Reduktionsfortgang kann am Verschwinden der Farbe beobachtet werden.

Reduziert man eine Suspension von 44 in Tetrahydrofuran mit einer frischbereiteten Lösung von Natriumdihydronaphthylid und versetzt das Reaktionsgemisch danach mit Acetylchlorid, so erhält man in 25 % Ausbeute den 3,7-Diacetoxy-1,5-dimethyltricyclo(3.3.0.^{2,8})octa-3,6-dien-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester (51) in Form farbloser Nadeln. Die spektroskopischen Daten dieses tetraacceptorsubstituierten Semi-bullvalens sind in Tabelle 12 zusammengefaßt.

Das bei der Reduktion von 44 intermediär auftretende Dianion 45 kann auch mit anderen Elektrophilen, wie z. B. Benzoylchlorid, Triethyloxonium-tetrafluoroborat und Tetrafluoroborsäure, abgefangen werden.



Versetzt man das aus 44 und Natriumdihydronaphthylid (NaNa^+) entstandene Reaktionsgemisch mit Benzoylchlorid, so erhält man farblose Nadeln des Semibullvalens 52 (spektroskopische Daten s. Tab. 12). - Mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat als Elektrophil gelangt man zum Semibullvalen 53, dessen Bildung stark von Polymerisation begleitet war. Die Ausbeute konnte nicht über 15 % gesteigert werden (spektroskopische Daten s. Tab. 13). - Hydrolisiert man das Reaktionsgemisch mit Tetrafluoroborsäure, so gelangt man zu farblosen Kristallen der Verbindung 54, deren spektroskopische Daten in Tabelle 13 zusammengefaßt sind.

Das IR-Spektrum von 51 weist mehr als zwei $\text{C}=\text{O}$ -Banden auf und schließt damit eine delokalisierte bicyclische Struktur aus.

51 zeigt ein Mittelwert- ^1H -NMR-Spektrum mit dem erwarteten Intensitätsverhältnis von 1:1:2 (CH_3 , CH_3CO_2 , CO_2CH_3). Das Auftreten von nur drei Singulets läßt auf eine rasche Cope-Umlagerung schließen. - Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man acht Signale, entsprechend acht elektronisch unterschiedlichen C-Atomen. Die Signallagen passen gut zu den beim Semibullvalen^{68,69} und beim 1,5-Dimethylsemibullvalen-3,7-dicarbonsäuredimethylester⁷⁰ beobachteten. Im Tieftemperaturspektrum (CHClF_2) verbreitert sich das Signal von $\text{C}^{2/4/6/8}$ ($\delta = 94.17$ ppm) erst bei -110°C ; bei -131°C ist es nahezu verschwunden.

Mit der Koaleszenztemperatur T_c (142 K im Falle von 5) läßt sich über die Eyring-Gleichung (a) die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ gemäß b) berechnen:

$$k = \frac{k_B}{h} \cdot T \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (\text{a})$$

$$\Delta G^\ddagger = 2.303RT_c (10.32 + \lg T_c - \lg k_c) \quad (\text{b})$$

Die Geschwindigkeitskonstante k_c des Austauschs berechnet sich nach Formel (c)

$$k_c = 2^{-1/2} \cdot \pi \cdot \Delta \quad (\text{c})$$

wobei Δ die Verschiebungsdifferenz der Signale der lokalisierten Strukturen ist⁷¹.

Tabelle 12: Spektroskopische Daten von 51 und 52

	<u>51</u>	<u>52</u>
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	1.36 (s; 6H, CH_3) 1.93 (s; 6H, CH_3COO) 3.50 (s; 12H, COOCH_3)	1.53 (s; 6H, CH_3) 3.56 (s; 12H, COOCH_3) 7.40 (mc; 10H, Ph) 8.00
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	11.39 (q; CH_3) 20.42 (q; CH_3COO) 52.16 (q; COOCH_3) 60.31 (s; $\text{C}^{1/5}$) 94.17 (s; $\text{C}^{2/4/6/8}$) 145.11 (s; $\text{C}^{3/7}$) 163.77 (s; $\text{C}=\text{O}$) 167.38 (s; $\text{C}=\text{O}$)	11.45 (q; CH_3) 52.13 (q; COOCH_3) 60.58 (s; $\text{C}^{1/5}$) 94.38 (s; $\text{C}^{2/4/6/8}$) 133.69, 130.36, 128.55 (d; Ph) 128.73 (s; Ph) 145.33 (s; $\text{C}^{3/7}$) 163.32 (s; $\text{C}=\text{O}$) 163.86 (s; $\text{C}=\text{O}$)
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	1788, 1799 1740, 1724, 1715 1630	1750, 1740, 1720 1620
UV-VIS (CH_3CN) λ_{max} (nm (1g))	234 (4.18)	234 (4.58)
m/e	480 (M^+ , 10 %) 449 ($\text{M}^+ - 31, \text{OCH}_3$) 396 ($\text{M}^+ - 84, \text{EC}=\text{CH}$)	

Tabelle 13: Spektroskopische Daten von 53 und 54

	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})
<u>53</u>	1.16 (t, $J=7\text{Hz}$; 6H, CH_2CH_3) 1.66 (s; 6H, CH_3) 3.73 (s; 12H, COOCH_3) 3.72 (q, $J=7\text{Hz}$; 4H, CH_2CH_3)	1745, 1735, 1715 1635
<u>54</u>	1.26 (s; 6H, CH_3) 3.63 (s; 6H, COOCH_3) 3.83 (s; 6H, COOCH_3) 10.53 (s; 2H, OH)	3450 1770, 1731, 1652 1618

Für die lokalisierten Strukturen wurde von den Werten für $\text{C}^{2/4/6/8}$ im Tetracyclus 44 ($\delta = 49.83$ ppm (s. Tab. 9)) und $\text{C}^{2/6}$ im Dienoldiacetat 50 ($\delta = 125.79$ ppm (s. Tab. 10)) ausgegangen. Daraus ergibt sich eine Verschiebungsdifferenz von $\Delta = 75.96$ ppm und es folgt gemäß (c) und (d):

$$k_c = 13492.4 \text{ sec}^{-1}$$

$$\Delta G^\ddagger = 5.4 \text{ kcal/mol}$$

Die freie Aktivierungsenthalpie hat bei 51 also die gleiche Größenordnung wie beim unsubstituierten Semibullvalen (1).

Auch im IR-Spektrum des Semibullvalens 52 findet man mehr als zwei C=O-Banden für die Estercarbonylgruppen, die zudem von der Schwingung der Benzoylcarbonylgruppe überlagert sind. Eine delokalisierte Struktur ist auch hier auszuschließen. - 52 zeigt ein Mittelwert- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, d. h., für die Methylprotonen an den Brückenköpfen und für die Ester-methylprotonen findet man, wie bei 51, jeweils nur ein Singulett. Die Protonen der Benzoylreste ergeben erwartungsgemäß ein Multiplett. - Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum findet man neun Signale, entsprechend neun unterschiedlichen C-Atomen. Die chemischen Verschiebungen liegen im gleichen Bereich wie bei 51 (vgl. Tab. 12).

Das H-NMR-Spektrum der Verbindung 53 zeigt die Protonensignale im erwarteten Intensitätsverhältnis. Die Protonen der Methyl- und Estermethylgruppen ergeben jeweils ein Singulett, so daß auch hier eine schnelle Cope-Umlagerung angenommen werden muß. - Wieder weist das IR-Spektrum mehrere Banden für die Estercarbonylgruppen auf, was eine delokalisierte Struktur ausschließt.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung 54 zeigt vier Singuletts im Intensitätsverhältnis 3:3:3:1. Daraus ist zu schließen, daß 54 überwiegend in der Dienolform vorliegt. Bemerkenswert ist, daß die Methylprotonen an den Brückenköpfen ebenso wie bei 51, 52 und 53 ein Singulett liefern, die Esterprotonen aber zwei Singuletts. Man kann das damit erklären, daß die Hydroxylgruppen mit den Estergruppen Chelatringe wie beim Tetraester 26 (vgl. Tab. 9) ausbilden, die bei einer schnellen Cope-Umlagerung bestehen bleiben. Diese Annahme wird durch das IR-Spektrum von 54 bekräftigt. Neben zwei Carbonylschwingungen bei 1770 und 1731 cm^{-1} findet man eine weitere bei 1652 cm^{-1} . Diese Wellenzahl ist charakteristisch für β -Ketoester, die in der Enolform vorliegen, welche über eine H-Brückenbindung stabilisiert ist.

Im Verlauf zur vorliegenden Arbeit wurde der 1,5-Dimethyl-tricyclo(3.3.0.0^{2,8})octa-3,6-dien-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester⁷²⁾ ebenfalls ausgehend von 26 über 44, jedoch nach anderen Verfahren hergestellt. Auch dieses Semibullvalen besitzt keine delokalisierte Struktur.

2.3.4. Röntgenstrukturanalyse* von 51

Die Elementarzelle von 51 gehört dem monoklinen System an.

Gitterkonstanten:

Raumgruppe $P2_1/c$

$$a = 16.294 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90.00^\circ$$

$$b = 6.732 \text{ \AA}$$

$$\beta = 103.63^\circ$$

$$c = 22.620 \text{ \AA}$$

$$\gamma = 90.00^\circ$$

Die Elementarzelle enthält 4 Moleküle. Die Ortsparameter der Atome sind in Tabelle 2 (s. Anhang) zusammengefaßt. Die Nummerierung der Atome ist aus Abbildung 11 ersichtlich. Die Strukturverfeinerung erfolgte bis zu einem R-Wert von 6.9 %.

* Dr. H. Lotter und Dr. H.-U. Wagner

Abbildung 11: Bindungslängen in 51

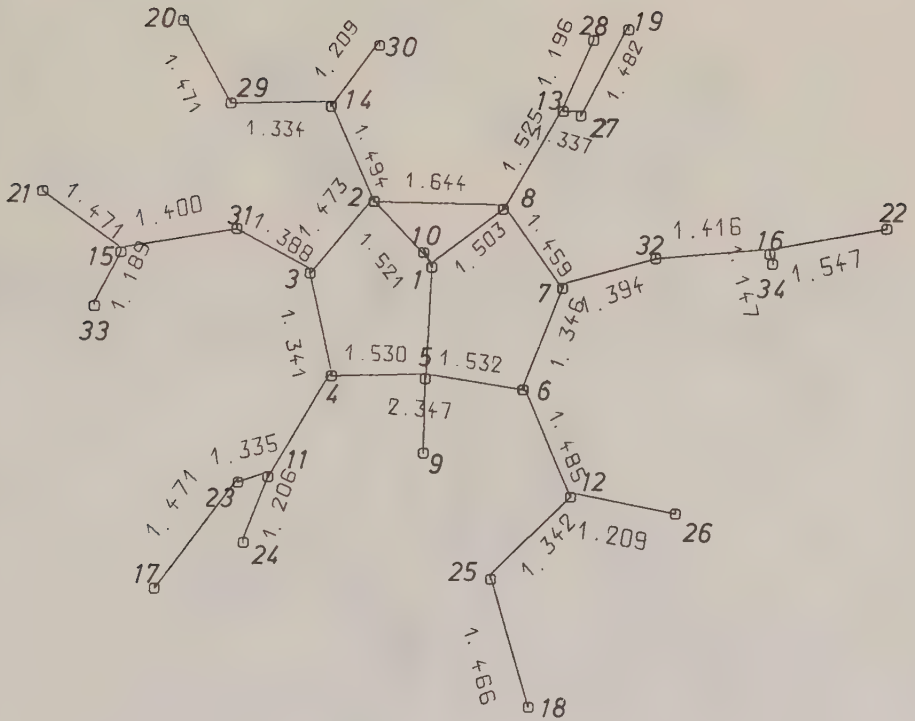
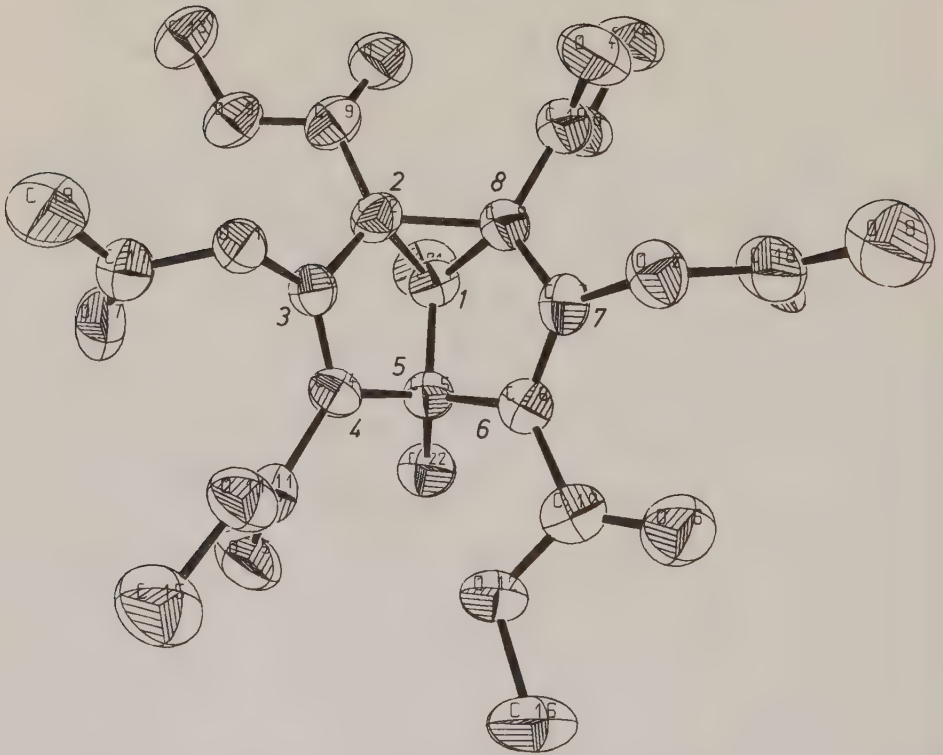


Abbildung 12: ORTEP-Darstellung von 51



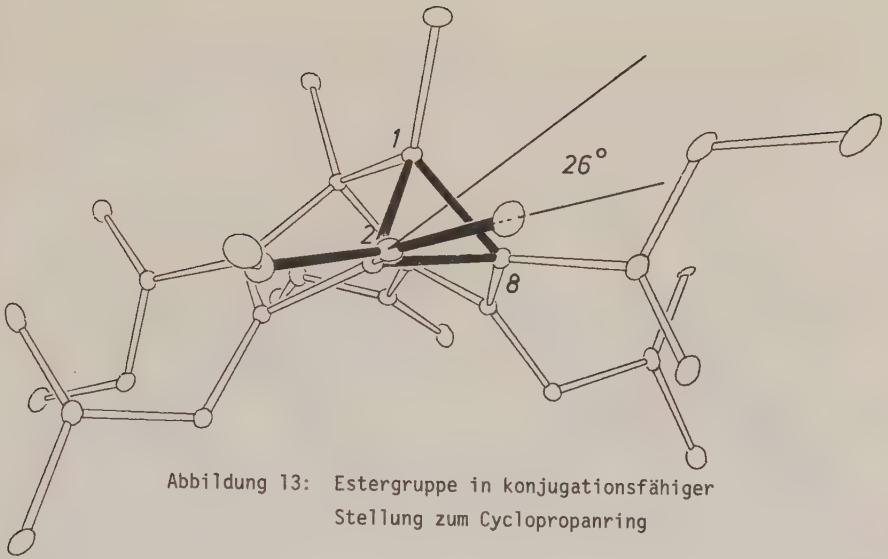


Abbildung 13: Estergruppe in konjugationsfähiger
Stellung zum Cyclopropanring

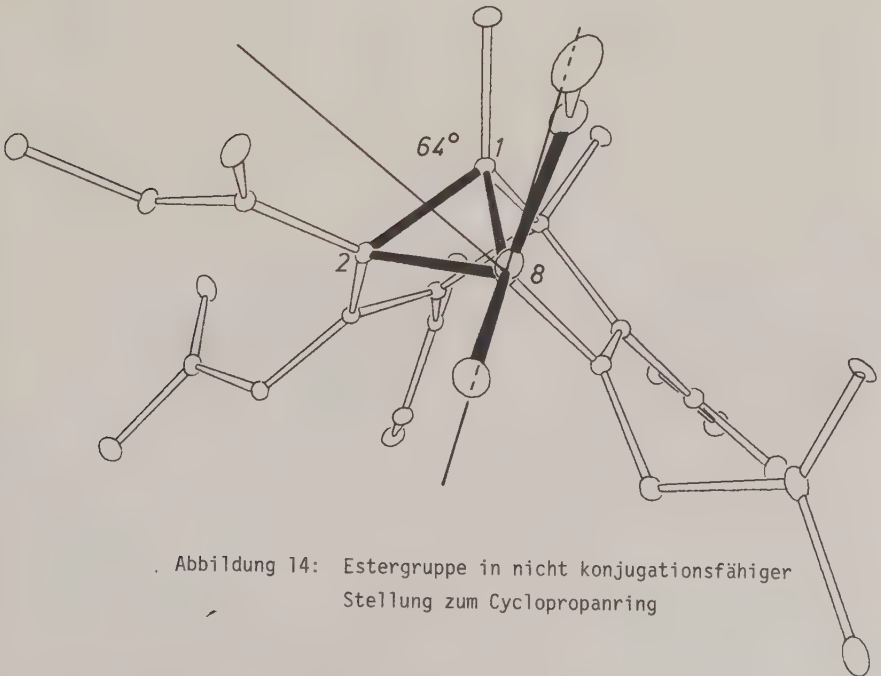
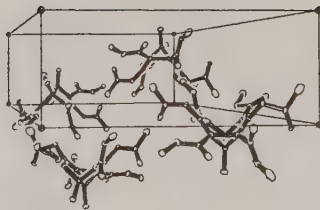
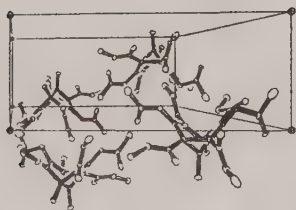
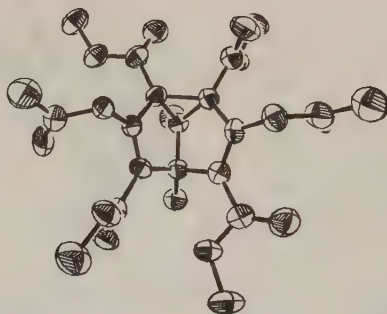
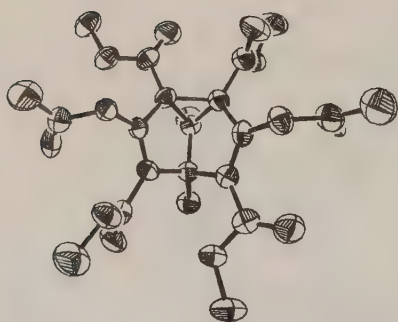


Abbildung 14: Estergruppe in nicht konjugationsfähiger
Stellung zum Cyclopropanring

Abbildung 15: ORTEP-Stereo-Darstellung von 51 und Stereo-Ansicht der Zelle



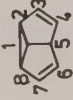
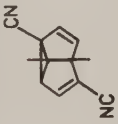
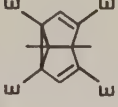
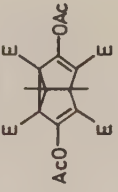
Im Kristall liegt das Semibullvalen 51 offensichtlich in einer lokalisierten Struktur vor. Wie Abbildung 12 zeigt, ergibt sich aus den Temperaturfaktoren keine besondere Beweglichkeit der Atome 2,4,6 und 8 im Sinne einer Valenzisomerisierung. Aus Abbildung 11 sind die Bindungslängen in 51 ersichtlich. Zu Vergleichszwecken sind die Atomabstände des Ringgerüsts von 51, denen des unsubstituierten Semibullvalens (1), des Semibullvalen-2,6-dinitrils 55⁷⁴⁾ und des Semibullvalentetracarbonsäureesters 56⁷²⁾ in Tabelle 14 gegenübergestellt.

Mit 1.644 Å ist die C²-C⁸-Bindung in 51 deutlich länger als eine normale Cyclopropanbindung (1.52Å) und länger noch als im Semibullvalen (1). Der Abstand der nichtgebundenen C-Atome C⁴ und C⁶ beträgt 2.347 Å, was einen Bindungswinkel von 100,1⁰ bedingt. Die Ursache für die Verlängerung der C²-C⁸-Bindung, die man in 51, 55 und 56 beobachtet, kann nicht nur in der sterischen Hinderung der Carboxylreste zu suchen sein, da in 54 der Winkel C⁴-C⁵-C⁶ sogar noch kleiner als in 1 ist. Die an den Cyclopropanring angrenzenden Bindungen C²-C³ und C⁷-C⁸ sind mit 1.473 Å bzw. 1.451 Å kürzer als eine normale C_{sp}²-C_{sp}²-Einfachbindung (1.48 Å). Alle acceptorsubstituierten Semibullvalene zeigen diesen Effekt (vgl. Tab. 14); in 1 beträgt diese Bindungslänge dagegen 1.531 Å. Die Verkürzung der Bindungen C²-C³ und C⁷-C⁸, die Verlängerung von C²-C⁸ sowie die Verlängerung des Abstandes C⁴-C⁶ könnte mit einer gewissen Delokalisierung im Hinblick auf die Struktur 2 gedeutet werden. Die Tatsache, daß der C⁴-C⁶-Abstand in 51 größer ist als in 55 und 56 und auch größer als in 1, läßt sich im Augenblick nicht erklären.

Wie in 44 zeigt sich auch bei 51, 55 und 56 der Einfluß der Acceptorreste auf die Bindungslängen in der Cyclopropaneinheit (C¹-C²-C⁸). Bei 51 ist nur die Carbomethoxygruppe an C² (s. Abb. 11) zu einer Wechselwirkung mit dem Walsh-Orbital befähigt. Die Abweichung von der idealen "bisected"-Stellung beträgt 26⁰ (s. Abb. 13). Die Estergruppe an C⁸ ist dazu um 64⁰ verdreht (s. Abb. 14). Demzufolge ist die C¹-C⁸-Bindung kürzer (1.503 Å).

Einschränkend muß man sagen, dass Bindungslängen und Bindungswinkel stark durch Packungseffekte im Kristall beeinflusst sein können. Man darf also nicht immer eine Parallele zwischen Kristall- und Lösungsstruktur ziehen.

Tabelle 14: Bindungslängen und Bindungswinkel der Semibullvalene 1, 55, 56 und 51

				
Lit.	73)	74)	72)	<u>51</u>
Bindungslängen (Å)				
C ¹ -C ²	1.530	1.502	1.483	1.521
C ¹ -C ⁵	1.485		1.581	1.589
C ¹ -C ⁸	1.530	1.481	1.530	1.503
C ² -C ⁸	1.600	1.722	1.782	1.644
C ² -C ³	1.531	1.447	1.430	1.473
C ³ -C ⁴	1.350	1.335	1.341	1.341
C ⁴ -C ⁵	1.531		1.511	1.530
C ⁴ -C ⁶	2.261	2.249	2.210	2.347
C ⁵ -C ⁶	1.531		1.532	1.532
C ⁶ -C ⁷	1.350	1.344	1.349	1.346
C ⁷ -C ⁸	1.531	1.432	1.413	1.459
$\angle$ C ⁴ -C ⁵ -C ⁶	95.2°		93°	100.1°

2.3.5. Ag^+ -Katalysierte Umlagerung von 51

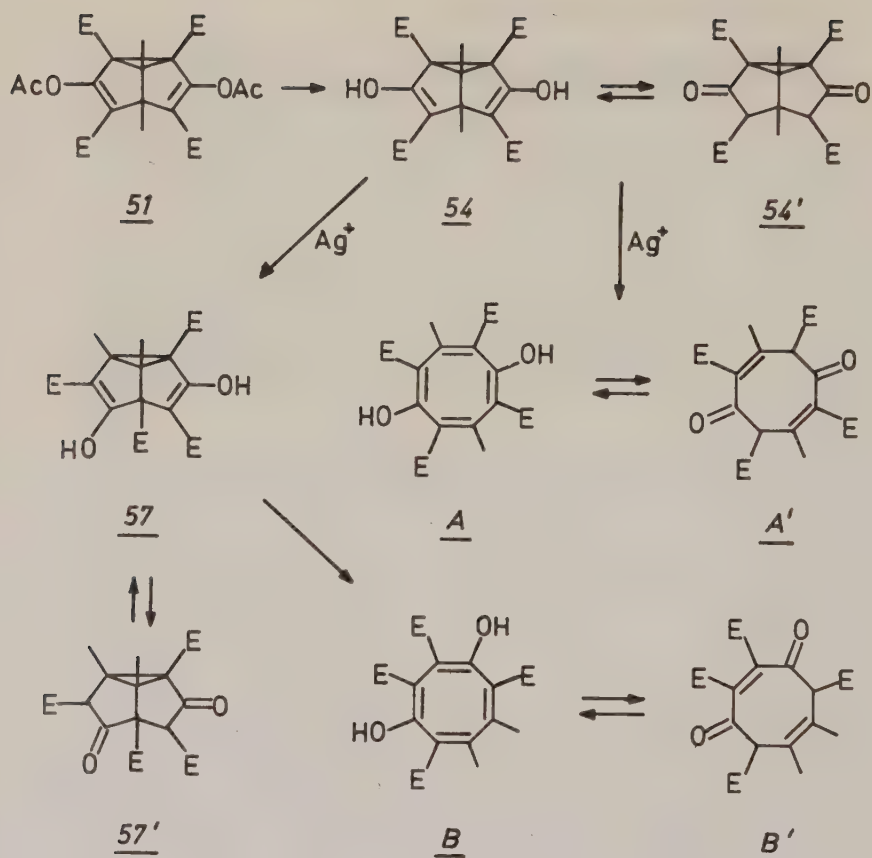
Das Semibullvalen (1) wurde mit Metallsalzen wie Silbernitrat, Tetrachloropalladat(II), Dieisennonacarbonyl und Wolframhexacarbonyl⁷⁵⁾ umgesetzt. In Abhängigkeit vom Metallion erhält man entweder Metallkomplexe (gestörtes Divinylcyclopropansystem) oder unter Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts andere $(\text{CH})_8$ -Isomere.

Rührt man eine Lösung des Semibullvalens 51 in Methylenchlorid mit einer äquivalenten Menge von Silberperchlorat, so scheidet sich nach einem Tag ein farbloser Festkörper ab. Aus seinem Massenspektrum (s. Tab. 15) und der Elementaranalyse ergibt sich die Summenformel $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$. Augenscheinlich hat eine Hydrolyse der Enolacetat-Funktionen in 51 stattgefunden.

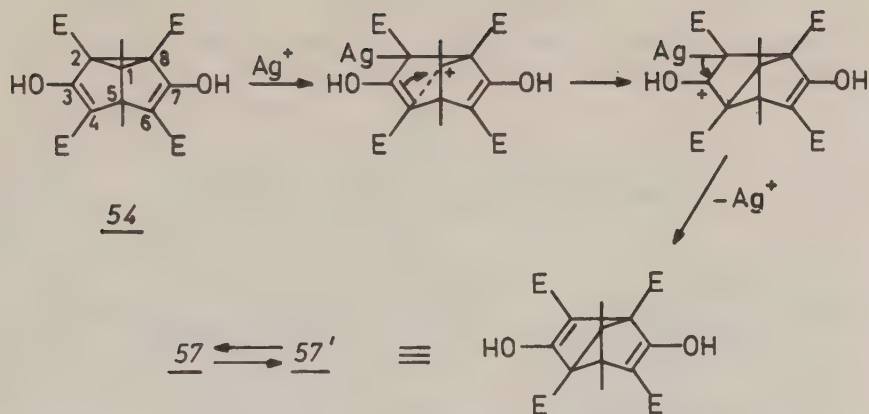
Tabelle 15: Spektroskopische Daten von $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm)	IR(KBr) ν (cm^{-1})	m/e
1.56 (s; 3H, CH_3)	3450	396 (M^+ , 50 %)
1.66 (s; 3H, CH_3)	1770, 1731	378 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 13 %)
3.60 (s; 3H, COOCH_3)	1652	364 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$, 100 %)
3.66 (s; 3H, COOCH_3)	1618	337 ($\text{M}^+ - \text{COOCH}_3$, 19 %)
3.70 (s; 8H, $\text{COOCH}_3, \text{CH}$)		59 (COOCH_3^+ , 38 %)

Die Hydrolyse von 51 führt primär zu 54 bzw. 54' (Keto-Enol-Gleichgewicht). Da aber nicht 54 (s. Tab. 13), sondern eine isomere Verbindung entstanden ist ($^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, s. Tab. 15), müssen Folgereaktionen stattgefunden haben. Die Strukturen A, A', B und B' lassen aufgrund ihrer hohen Symmetrie $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erwarten, die mit dem der Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ nicht in Einklang zu bringen sind. Möglich dagegen wäre eine Struktur 57. Für sie ließen sich, wie gefunden (s. Tab. 15), zwei Signale für die Methylprotonen erwarten. Auch die drei Signale für die Estermethylprotonen wären damit erklärbar. Daß die Verbindung in Lösung (CDCl_3) ausschließlich in der Ketoform vorliegt, zeigt sich am Fehlen von Protonensignalen für die Hydroxylgruppen ($>10\text{ppm}$) und am Integrationsverhältnis von 3:3:3:3:8. - Das IR-Spektrum (KBr) läßt dagegen auf die zu 57 tautomere Struktur 57' (Keto-Enol-Tautomerie) schließen. Neben der HO-Bande bei



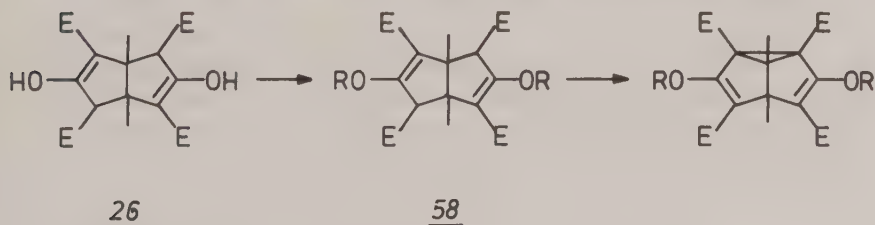
bei 3450 cm^{-1} findet man Banden bei 1618 cm^{-1} für die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung, sowie $\text{C}=\text{O}$ -Banden von Estern und α,β -ungesättigten Estern in der durch Chelatisierung stabilisierten Enolform (1652 cm^{-1}). Die Bildung von $57 \rightleftharpoons 57'$ läßt sich gemäß folgendem Schema erklären:



Der Angriff des Elektrophils auf 54 muß in der Weise erfolgen, daß das stabilste Carbeniumion entsteht, also an C² oder C⁸. Das Carbeniumion reagiert unter Ausbildung eines neuen Cyclopropanrings mit dem nucleophilsten Zentrum, also C⁴ oder C⁶. Ag⁺ wird unter Regenerierung der Divinylcyclopropaneinheit abgespalten, wobei schließlich 57 entsteht.

2.4. Eine Alternative zur Semibullvalensynthese

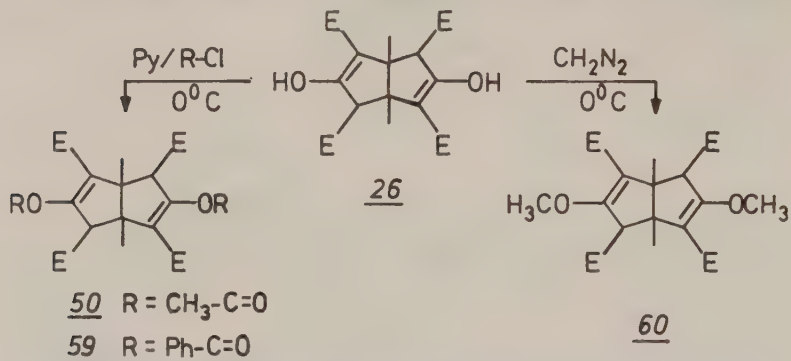
Wie unter 2.3. beschrieben, führt die Oxidation des Tetraesters 26 nicht zum Semibullvalen, sondern direkt zum Fiscellandion 44. Durch Derivatisierung der Hydroxylgruppen in 26 sollte man dennoch zu Verbindungen gelangen, deren Dianionen direkt zu Semibullvalenen oxidiert werden können. Ein Vertreter des Typs 58, das Dienoldiacetat 50 (R =



Acetyl), wurde bereits unter 2.3.2. beschrieben. Dort wurde es durch Reduktion von 44 mit Zink in Acetanhydrid erhalten.

2.4.1. Synthesen von Verbindungen des Typs 58

Das Dienoldiacetat 50 läßt sich auch durch Umsetzung von 26 in Pyridin mit Acetylchlorid in 50 % Ausbeute herstellen⁷⁶⁾.



Versetzt man das Reaktionsgemisch statt mit Acetylchlorid mit Benzoylchlorid, erhält man nach Umkristallisation des Rohprodukts aus Methanol die Verbindung 59 in einer Ausbeute von 38 % in Form farbloser Nadeln (spektroskopische Daten s. Tab. 16).

Versetzt man eine gekühlte Lösung von 26 mit einem geringen Überschuß einer etherischen Lösung von Diazomethan⁷⁵⁾, so erhält man den Dienoldimethylether 60 (Ausbeute 76 %). Die spektroskopischen Daten sind in Tabelle 16 zusammengefaßt.

Die Identität des aus 26 gewonnenen Dienoldiacetats 50 mit der aus 44 erhaltenen Verbindung 50 wurde durch Vergleich der spektroskopischen Daten (s. Tab. 11) und durch den Mischschmelzpunkt (130°C) bewiesen.

Die chemischen Verschiebungen der Signale im ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum von 59 sind mit denen von 50 vergleichbar. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt im Gegensatz zu 50 zwei Signale für die Estermethylprotonen; allerdings beträgt die Verschiebungsdifferenz nur 0.02 ppm. - Das längstwellige Absorptionsmaximum von 59 ist bathochrom gegenüber dem von 50 verschoben.

Tabelle 16: Spektroskopische Daten von 59 und 60

	<u>59</u>	<u>60</u>
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm)	1.46 (s; 6H, CH ₃) 3.71 3.73 (s; 12H, COOCH ₃) 4.43 (s; 2H, CH) 7.45 8.03 (mc; 10H, Ph)	1.30 (s; 6H, CH ₃) 3.70 3.76 (s; 18H, COOCH ₃ OCH ₃) 4.31 (s; 2H, CH)
$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm)	18.29 (q; CH ₃) 51.64 52.25 (q; COOCH ₃) 55.79 (s; C ^{1/5}) 58.00 (d; C ^{4/8}) 125.31 (s; C ^{2/6}) 128.55 130.42 (d; Ph) 133.88 (s; Ph) 155.38 (s; C ^{3/7}) 162.68 163.17 (s; COOCH ₃) 170.56 (s; OOCPh)	18.39 (q; CH ₃) 51.07 52.30 (q; COOCH ₃) 55.37 (s; C ^{1/5}) 56.55 (d; C ^{4/8}) 57.70 (q; OCH ₃) 113.09 (s; C ^{2/6}) 164.95 (s; C ^{3/7}) 165.07 171.16 (s; COOCH ₃)
IR(KBr) ν (cm ⁻¹)	1755, 1740, 1710 1650, 1590	1740, 1725 1681, 1628
UV-Vis(CH ₃ CN) λ_{max} (nm(1g/l))	233 (4.54)	242 (4.37)

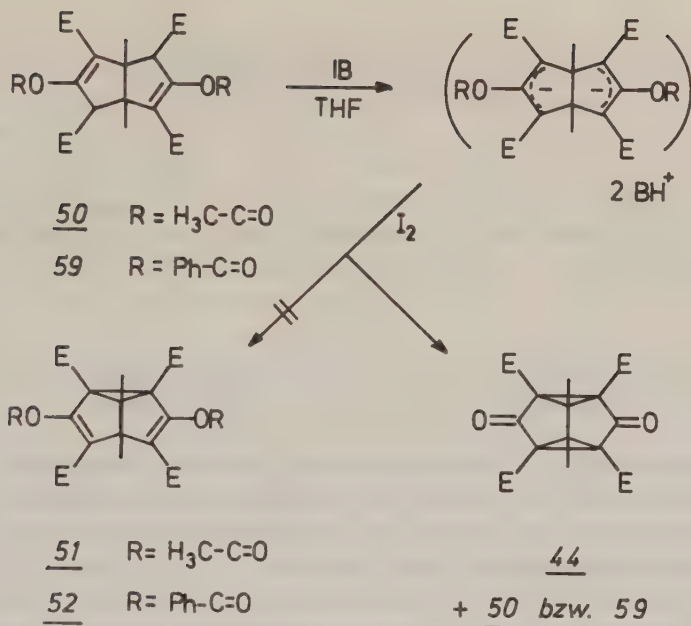
Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten des Dienoldimethylethers 60 sind mit der Struktur im Einklang. Bemerkenswert ist der Einfluß der Methoxygruppen auf die Signallagen der C-Atome 2 und 6 bzw. 3 und 7. Mit $\delta' = 113.09$ ppm ist das Signal für die C-Atome 2 und 6 gegenüber denen von 50 (125.79 ppm) und 59 (125.31 ppm) zu höherem Feld verschoben ($\Delta\delta' = 12$ ppm). Das $\text{C}^{3/7}$ -Signal bei $\delta' = 164.95$ ppm ist gegenüber denen von 50 (155.05 ppm) und 59 (155.38 ppm) zu tieferem Feld verschoben ($\Delta\delta' = 9$ ppm). Die so erhaltenen Verschiebungsdifferenzen zwischen Methoxy- bzw. O-Carboxysubstituierten C-Atomen ergeben sich auch aus den Inkrementen zur Abschätzung von ^{13}C -Verschiebungen substituierter Benzole⁷⁸⁾: Für ein methoxysubstituiertes C-Atom beträgt das Inkrement 31.3 ppm, für ein O-Carboxysubstituiertes C-Atom 23.0 ppm, d. h., die Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta$) dieser C-Atome errechnet sich zu ca. 8 ppm. - Der Einfluß des Elektronenschubs der Methoxygruppen macht sich an den C-Atomen 2 und 6 bemerkbar, an denen verglichen mit 50 und 59 mehr negative Ladung sitzt. - Im Elektronenspektrum von 60 findet man wie bei 59 eine zu 50 bathochrome Verschiebung.

2.4.2. Versuche zur Synthese von Semibullvalenen ausgehend von 50, 59 und 60

Die Oxidation der Dianionen von 50 und 59 sollte zu den bereits beschriebenen Semibullvalenen 51 und 52 führen. Über das Dianion von 60 könnte entsprechend ein in 3,7-Stellung donorsubstituiertes Semibullvalen erhalten werden.

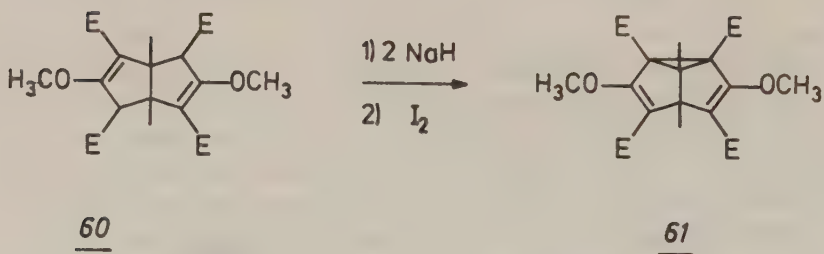
2.4.2.1. Oxidation der Dianionen von 50 und 59

Natriumhydrid erwies sich zur Herstellung der Dianionen von 50 und 59 als ungeeignet. Bei Raumtemperatur war keine Wasserstoffentwicklung beobachtbar. Auch beim Kochen des Reaktionsgemisches und anschließender Umsetzung mit Iod konnten nur wieder die Ausgangsverbindungen isoliert werden.



Versetzt man dagegen eine Lösung von 50 bzw. 59 in Tetrahydrofuran mit zwei Äquivalenten Kalium-tert.-butylalkoholat, so färbt sich das Reaktionsgemisch augenblicklich rot. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein Festkörper ab. Nach Oxidation mit Iod und Aufarbeitung konnten jedoch nicht die Semibullvalene 51 und 52 isoliert werden, sondern in beiden Fällen der Tetracyclus 44 (Ausbeute ca. 40 %). Daneben konnten 50 bzw. 59 im Rückstand identifiziert werden (1H -NMR-Spektren). Bei der Umsetzung von 50 und 59 mit Kalium-tert.-butylalkoholat muß also Verseifung des Enolacetats bzw. -benzoats erfolgt sein. Das dabei gebildete Dikaliumsalz des Tetraesters 26 reagierte dann mit Iod wie beschrieben (s. Kap. 2.1.) zum Fiscellandion 44.

2.4.2.2. Oxidation des Dianions von 60; Synthese eines in 3,7-Stellung donorsubstituierten Semibullvalens



Deprotoniert man den Dienoldimethylether 60 mit Natriumhydrid in Tetrahydrofuran (H_2 -Entwicklung) und oxidiert das Reaktionsgemisch mit Iod, so erhält man das Semibullvalen 61 in 55 % Ausbeute (farblose Kristalle; spektroskopische Daten s. Tab. 17).

Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten von 61 liegen in einem Bereich, wie man ihn aufgrund der bereits diskutierten Spektren von 51, 52, 53 und 54 erwartet (vgl. Tab. 12 und 13). Bemerkenswert ist auch hier (vgl. 60 vs. 50 und 59) die Donorwirkung der Methoxygruppen auf die chemische

Tabelle 17: Spektroskopische Daten von 61

^1H -NMR(CDCl_3) δ (ppm)	^{13}C -NMR(CDCl_3) δ (ppm)	IR(KBr) ν (cm^{-1})
1.33 (s; 6H, CH_3)	11.69 (q; CH_3)	1730
3.70 (s; 6H, OCH_3)	51.94 (q; COOCH_3)	1720
3.73 (s; 12H, COOCH_3)	58.97 (s; $\text{C}^{1/5}$)	1690
UV-Vis(CH_3CN) λ_{max} (nm(1gε))	59.91 (q; OCH_3)	1638
	89.59 (s; $\text{C}^{2/4/6/8}$)	1590
	153.93 (s; $\text{C}^{3/7}$)	
244 (4.18)	164.98 (s; $\text{C}=\text{O}$)	

Verschiebung der Signale für die C-Atome 2, 4, 6 und 8 sowie für die C-Atome 3 und 7. Mit $\delta = 89.59$ ppm ist das Mittelwertsignal für die Atome 2, 4, 6 und 8 im Vergleich zu 51 (94.17 ppm) und 52 (94.38 ppm) zu höherem Feld verschoben. Das $C^{3/7}$ -Signal bei $\delta = 153.93$ ppm ist verglichen mit 51 (145.11 ppm) und 52 (145.33 ppm) deutlich zu tieferem Feld verschoben. - Im IR-Spektrum von 61 findet man wieder mehr als zwei Banden für die Carbonylschwingungen, womit eine delokalisierte bicyclische Struktur auszuschließen ist.

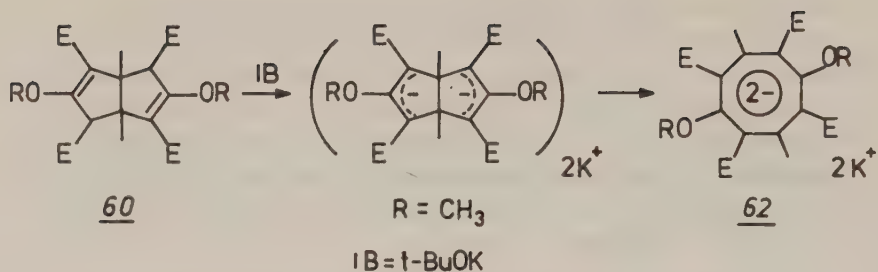
2.4.2.3 Dikaliumsalz des 3,7-Dimethoxy-1,5-dimethylbicyclo-(3.3.0) octa-2,6-dien-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylesters (60)

Deprotoniert man die Lösung des Dienoldimethylethers 60 in Tetrahydrofuran mit zwei Äquivalenten Kalium-tert.-butylalkoholat, so färbt sich das Reaktionsgemisch augenblicklich dunkelrot und es scheidet sich ein Festkörper ab. Das Reaktionsprodukt ist ein orangebraunes, wasserlösliches und luftstabiles Pulver 62, dessen spektroskopische Daten in Tabelle 18 zusammengefaßt sind.

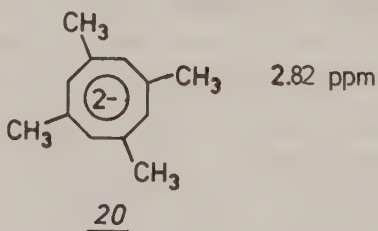
Tabelle 18: Spektroskopische Daten des Dikaliumsalzes 62

1H -NMR(d_6 -DMSO/ d_{18} -HMPT) δ (ppm)	IR(KBr) ν (cm $^{-1}$)
3.16 (s; CH $_3$)	1710
3.60 (mc; COOCH $_3$)	1640

Das Protonenspektrum des Salzes zeigt ein Multipllett bei $\delta = 3.60$ ppm, das den Estermethylprotonen und den Protonen der Methoxygruppen zuzuordnen ist. Bei $\delta = 3.16$ ppm erscheint ein Singulett, das nur von C-Methylprotonen herrühren kann. Da bei allen bisher diskutierten Verbindungen (z. B. 26, 50, 59, 60) die Signale der an den Brückenköpfen sitzenden CH $_3$ -Gruppen bei 1.20 - 1.60 ppm erscheinen, ist eine bicyclische Struktur für das Dianion auszuschließen. Man muß für 62 vielmehr eine

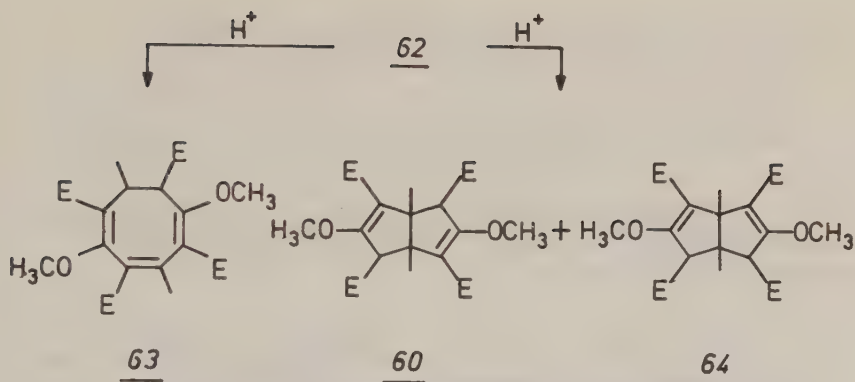


Achtringstruktur mit einem 10π -System annehmen⁷⁹⁾. Nur wenn die Methylgruppen an aromatischen C-Atomen sitzen, können die Signale bei derartig tiefem Feld auftreten. Der gefundene Wert von $\delta = 3.16$ ppm liegt im gleichen Bereich wie der der Methylprotonen des Dianions des 1,3,5,7-Tetramethylcyclooctatetraens^{27,28)}. Die Tatsache, daß mehr als ein Signal der Estermethylprotonen beobachtet wird, kann mit einem Ionenpaar-Effekt erklärt werden. Auch Paquett²⁸⁾ fand beim Dianion 20 im Proto-



nenspektrum mehrere Signale für die Methylprotonen. Im Dianion von 62 dürften sich Ionenpaar-Effekte besonders an den Estermethylprotonen bemerkbar machen.

Das ^1H -NMR-Spektrum von 62 in Trifluoressigsäure zeigt, daß die Protonierung nicht ein Dihydrocyclooctatetraen - z. B. 63 - ergeben hat, sondern das 2,6-Dien 60 im Gemisch mit dem 2,7-Dien 64. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt drei Singulets ($\delta = 1.26, 1.40, 1.63$ ppm) der Brücken-



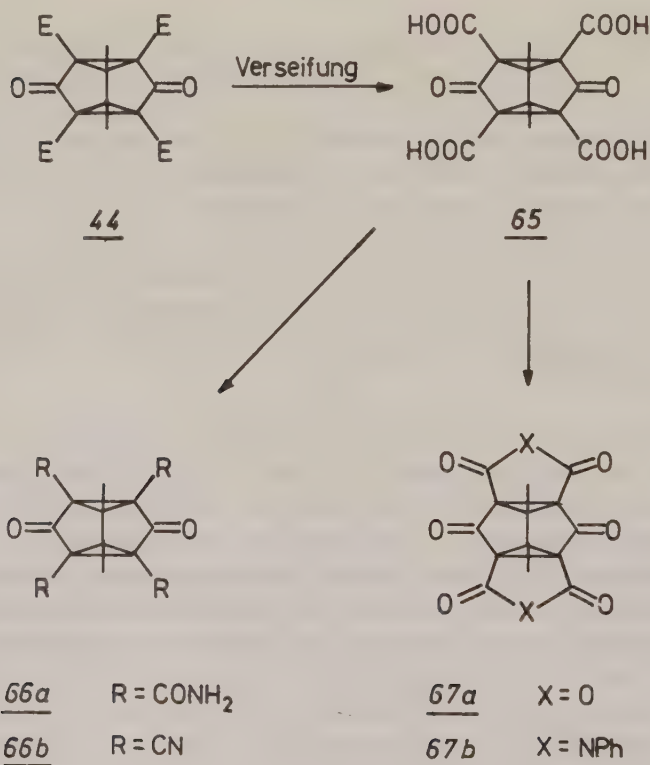
kopf-Methylgruppenprotonen im Verhältnis 1:2:1, wobei das mittlere Signal aufgrund der Intensität den CH_3 -Gruppen von 60 zuzuordnen ist (die CH_3 -Gruppen von 60 liefern nur ein Singulett).

2.5. Versuche zur Variation des Substituentenmusters im 1,5-Dimethyl-3,7-dioxobicyclo(3.3.0)octan-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester (26) und 1,5-Dimethyl-3,7-dioxotetracyclo(3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6})octan(44)

Wie die Röntgenstrukturanalyse des Semibullvalens 51 gezeigt hat, sind die sperrigen Estergruppen nicht in der Lage, die optimale "bisekted"-Stellung zum Cyclopropanring einzunehmen. Dadurch kommt ihre σ -Acceptorwirkung nicht voll zum Tragen. Ziel der im folgenden beschriebenen Umsetzungen war es deshalb, Ausgangsverbindungen zu synthetisieren, deren Substitutionsmuster eine bessere Wechselwirkung der Acceptorreste mit den Walsh-Orbitalen des Cyclopropanrings verspricht.

2.5.1 Versuche zur Derivatisierung der Estergruppen in 2,4,6,8- Stellung an 44

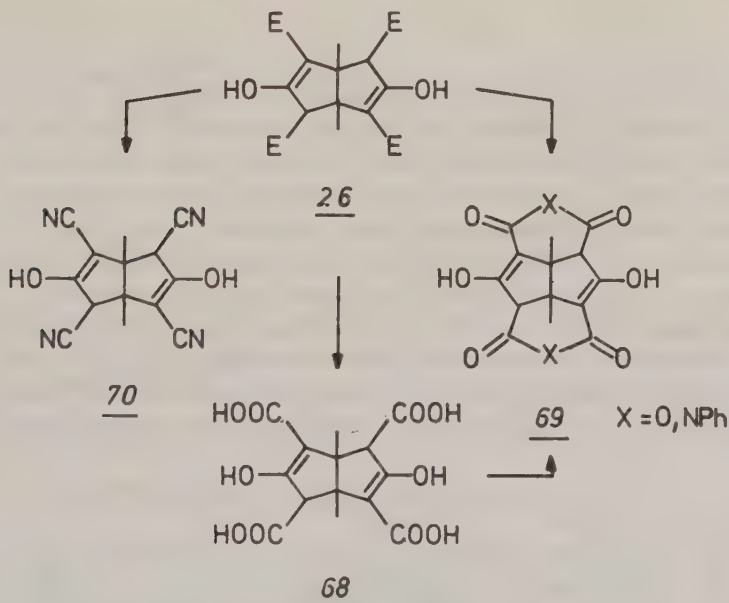
Ein naheliegender Gedanke ist die Verseifung der vier Estergruppen in 44. Aus der so gebildeten Tetracarbonsäure 65 sollten durch die üblichen Methoden auch das Carbonsäureanhydrid 67a⁸⁰⁾, Carbonsäureimid 67b, Carbonsäureamid 66a⁸¹⁾ und daraus letztendlich das Fiscellandiontetra-nitril 66b⁸²⁾ zugänglich sein.



Versuche zur Verseifung von 44 wurden nach den herkömmlichen Methoden durchgeführt. In jedem Fall konnte jedoch nur der Tetracyclus 44 zurückgewonnen werden. Die Estergruppen hielten sogar einem mehrstündigen Erhitzen in konzentrierter Schwefelsäure stand, was im Normalfall bereits eine Decarboxylierung zur Folge haben müßte.

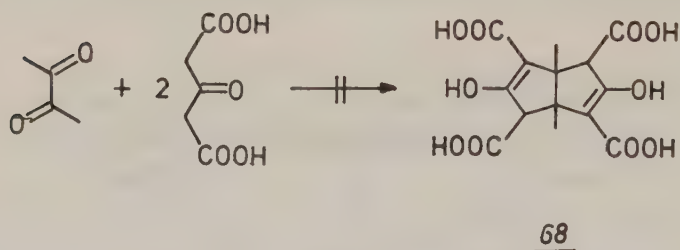
2.5.2 Versuche zur Derivatisierung der Estergruppen in 2,4,6,8-Stellung von 26

Die Estergruppen in 26 zeigen eine größere Reaktivität als die im Tetracyclus 44. 26 wird durch Kochen in 6N HCl (s. Kap. 1.1.) in 1,5-Dimethyl-3,7-dioxobicyclo(3.3.0)octan (24) übergeführt. Aus 26 sollten

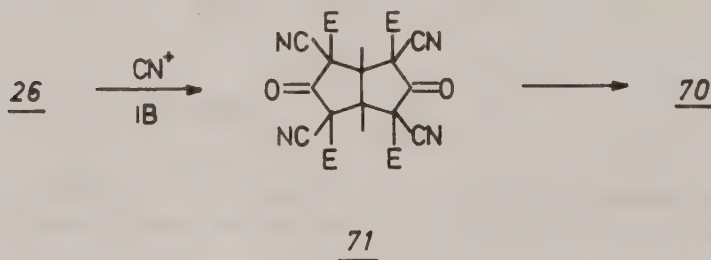


daher Verbindungen wie 68, 69 und 70 herstellbar sein, die dann über die entsprechenden Fiscellandione zu Semibullvalenen umgesetzt werden könnten.

Die Verseifung von 26 wurde unter schonenden Bedingungen versucht (u. a. mit $\text{Me}_3\text{SiI}^{83}$), um eine Decarboxylierung zu verhindern. Es konnte aber nur entweder die Ausgangsverbindung zurückgewonnen werden oder es fand eine Decarboxylierung zum Diketon 24 statt. Eine weitere Möglichkeit, zum Tetracarbonsäurederivat 68 zu gelangen, bestand in



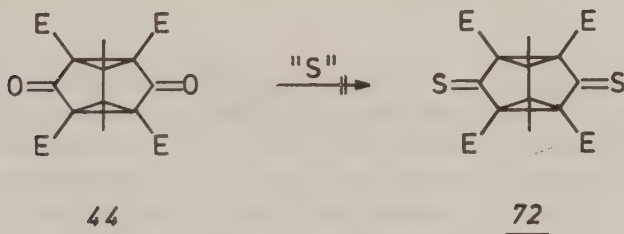
der Kondensation von Diacetyl mit Acetondicarbonsäure⁴⁴). Trotz Variation der Reaktionsbedingungen konnte 67 auch auf diesem Weg nicht erhalten werden. - Auch Versuche, 26 in das Dianhydrid ($\text{X} = \text{O}$) überzuführen (Erhitzen in Acetanhydrid; Herunterstellen aus konz. H_2SO_4), lieferten nur 24. - Alle Versuche zur Herstellung eines Carbonsäureimids ($\text{X} = \text{NPh}$) aus 26 lieferten nur wieder die Ausgangsverbindung. Beim Kochen von 26 in Anilin konnte neben dem Diketon 24 lediglich N,N'-Diphenylharnstoff isoliert werden. - Die Einführung von Cyanogruppen in 2,4,6,8-Stellung an 26 wurde mit Chlorsulfonsäureisocyanat⁸⁴), Phenylcyanat⁸⁵) und direkt mit Bromcyan versucht. Die Tetracyanoverbin-



ung 71 müßte durch Verseifung und Decarboxylierung der Ester⁸⁶⁾ zu 70 führen. In keinem Fall konnte 71 oder eine niedriger substituierte Verbindung isoliert werden. Die Umsetzungen waren stark von Polymerisation begleitet.

2.5.3. Versuche zur Herstellung des 1,5-Dimethyl-3,7-dithioxotetracyclo(3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6})octan-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylesters 72 ausgehend von 44

Ein Fiscellandithion 72 würde eine geeignete Ausgangsverbindung zur Synthese eine in 3,7-Stellung mercaptosubstituierten Semibullvalens

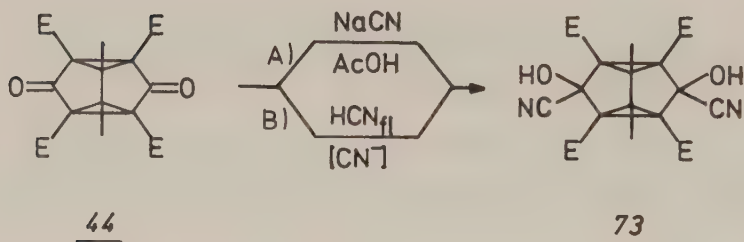


darstellen. Alle üblichen Schwefelungsverfahren⁸⁷⁾, wie z. B., $\text{H}_2\text{S}/\text{HCl}$, $\text{P}_4\text{S}_{10}/\text{Toluol}$, $\text{P}_4\text{S}_{10}/\text{Pyridin}$ und die Umsetzung mit Lawesson-Reagens unter verschiedenen Reaktionsbedingungen blieben ohne Erfolg. Das Fiscellandion konnte in jedem Fall nahezu quantitativ zurückgewonnen werden.

2.5.4. Einführung von Cyanogruppen in 3,7-Stellung von 44

Ketone lassen sich mit Blausäure zu Cyanhydrinen umsetzen. Cyanhydrine von 44 könnten geeignete Ausgangsverbindungen zur Synthese von in 3,7-Stellung cyanosubstituierten Semibullvalenen darstellen, wenn es gelänge, die Hydroxylgruppen von 73 reduktiv abzuspalten.

2.5.4.1. Synthese und Umsetzungen des Biscyanhydrins vom Fiscellandion 44



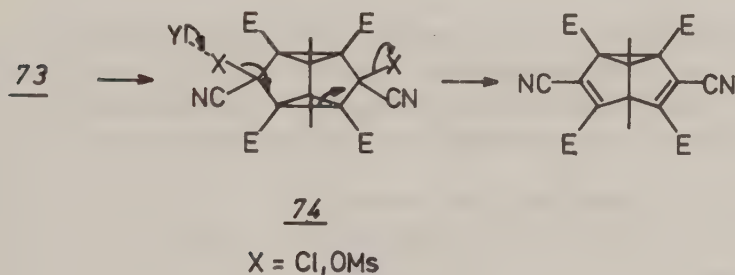
Die Umsetzung des Fiscellandions 44 in einem Gemisch aus Ethanol und Eisessig mit einem großen Überschuß an Natriumcyanid (Weg A) liefert in einer Ausbeute von 30 % das Biscyanhydrin 73. Das erhaltene Produkt war schwer zu reinigen. Besser läßt sich 73 durch Umsetzung von 44 in flüssiger Blausäure mit einer katalytischen Menge von Natriumcyanid herstellen (Weg B). 73 scheidet sich aus dem Reaktionsgemisch ab und kann nach dem Waschen mit Chloroform und Ether in einer Ausbeute von 61 % rein erhalten werden (spektroskopische Daten s. Tab. 19).

Tabelle 19: Spektroskopische Daten von 73

¹ H-NMR(CD ₃ CN/d ₆ -DMSO) δ (ppm)	IR(KBr) ν(cm ⁻¹)	m/e
1.60 (s; 6H, CH ₃)	3440	394 (M ⁺ -2HCN, 10 %)
3.70 (s; 12H, COOCH ₃)	1735	379 (394-CH ₃ , 10 %)
5.63 (bs; 2H, OH)		363 (394-OCH ₃ , 12 %)
		350 (394-CO ₂ , 20 %)
		27 (HCN, 100 %)

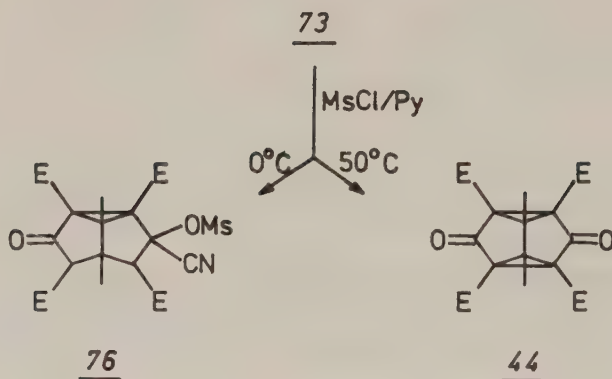
Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt das für 73 zu erwartende Protonenverhältnis von 3:2:1. Die Hydroxylprotonen ($\delta = 5.63$ ppm) lassen sich gegen Deuterium austauschen. - Im IR-Spektrum findet man keine Cyanbande. Bei unkonjugierten Cyanverbindungen fehlt diese Schwingung häufig⁷⁸⁾. - Im Massenspektrum fehlt der Molekülpeak. Das erste Fragmentation bei $m/e = 394$ entspricht dem Fiscellandion 44. Das Signal mit der stärksten Intensität bei $m/e = 27$ entspricht der Blausäure; erwartungsgemäß beginnt der Zerfall des Biscyanhydrins 72 mit der Abspaltung von Blausäure.

Da Hydroxylgruppen schlechte Abgangsgruppen sind, war das Ziel der im folgenden diskutierten Umsetzungen, bessere Austrittsgruppen in 73 einzuführen. Eine gute Abgangsgruppe ist z. B. der Mesylatrest



oder auch ein Halogen. Diese Gruppen könnten dann nach bekannten Methoden⁸⁸⁾ abgespalten werden, so daß man auf diesem Weg zu einem Semibullvalen gelangen könnte.

Setzt man 73 in Methylenchlorid mit Mesylchlorid und Pyridin um, so erhält man nahezu quantitativ 44. Senkt man die Reaktionstemperatur, kann auf diesem Weg das Monomesylcyanhydrin 76 erhalten werden (spektroskopische Daten s. Tab. 20). Das aus 73 und Pyridin entstandene Dianion muß demnach schneller Cyanid eliminieren als mesyliert werden. - Beim Versuch, 74 durch Erhitzen in einem Überschuß von Methansulfonsäure-



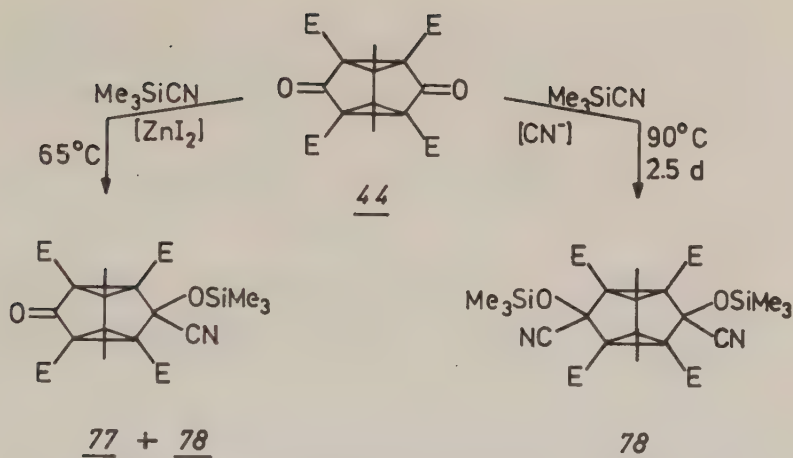
chlorid herzustellen, trat keine Reaktion ein. Das Dicyanhydrin wurde unverändert zurückerhalten. - Phosphorylbromid und Phosphortribromid reagieren selbst beim Kühlen des Reaktionsgemisches auf -50°C so heftig, daß nur Zersetzungsprodukte isoliert werden konnten.

Tabelle 20: ^1H -NMR- und IR-Spektrum von 76

^1H -NMR(CDCl_3) δ (ppm)	IR(KBr) ν (cm^{-1})
1.80 (s; 6H, CH_3)	1750
3.13 (s; 3H, CH_3)	1740
3.76 (s; COOCH_3)	1730
3.83 (s; 6H, COOCH_3)	

2.5.4.2. Synthese und Umsetzungen des Bistrimethylsilylcyanhydrins 78

Wie beschrieben⁸⁹⁾, lassen sich Trimethylsilylcyanhydrine von Ketonen mit Trimethylsilylcyanid unter Zusatz katalytischer Mengen wasserfreien

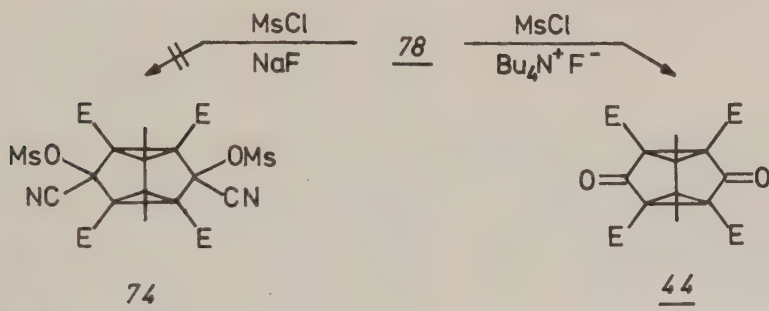


Zinkiodids in Methylenchlorid herstellen. Nach diesem Verfahren konnte ausgehend von 44 stets nur ein Gemisch des Monotrimethylsilylcyanhydrins 77 und des Bistrimethylsilylcyanhydrins 78 erhalten werden. Eine Abtrennung von 78 aus dem Gemisch war schwierig, so daß die Ausbeuten gering waren.

Tabelle 21: Spektroskopische Daten von 77 und 78

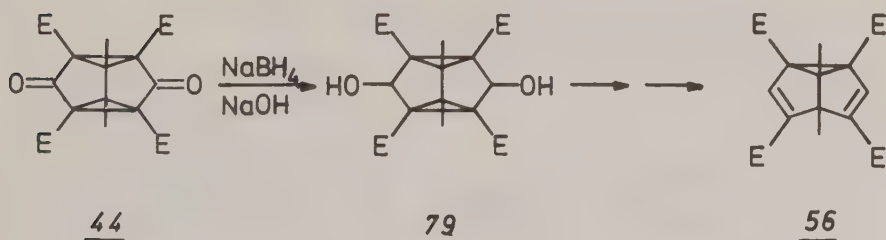
	$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm)	IR(KBr) ν (cm $^{-1}$)	m/e
<u>77</u>	0.30 (s; 9H, SiCH $_3$) 1.41 (s; 6H, CH $_3$) 3.73 3.83 (s; 12H, COOCH $_3$)	1760 1730	493 (M $^+$) 478 (M $^+$ -CH $_3$) 446 (M $^+$ -OCH $_3$) 434 (M $^+$ -COOCH $_3$) 73 ((CH $_3$) $_3$ Si)
<u>78</u>	0.23 (s; 18H, SiCH $_3$) 1.60 (s; 6H, CH $_3$) 3.80 (s; 12H, COOCH $_3$)	1736	592 (M $^+$) 503 (M $^+$ -COOCH $_3$) 73 ((CH $_3$) $_3$ Si)

Tetracyclus 44 erhalten. Nicht die Trimethylsiloxygruppen wurden also abgespalten, sondern Trimethylsilylcyanid. Wie unter 2.5.4.1. beschrieben, eliminierte das aus 78 mit Fluorid entstandene Dianion schneller die Cyanidgruppen als es mesyliert wurde.



2.5.5. Synthese des 3,7-Dihydroxy-1,5-dimethyl-tetracyclo(3.3.0.
0^{2,8}0^{4,6})octan-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylesters (79)

Die Carbonylgruppen in 3,7-Stellung von 44 lassen sich reduzieren, wobei 79 entsteht. Über eine Mesylierung von 79, gefolgt von der Be-



handlung des Mesylats mit NaI in Aceton sollte man schließlich zu Semibullvalentetraester 56 gelangen.

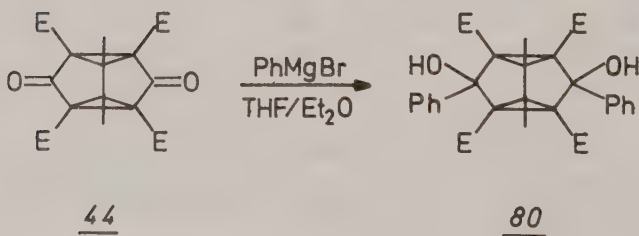
Den Dialkohol 79 erhält man in einer Ausbeute von 32 % in Form farbloser Kristalle, wenn man den Tetracyclus 44 mit Natriumboratanat in 0.2N Natronlauge⁹²⁾ umsetzt. Die spektroskopischen Daten sind in Tabelle 22 zusammengefaßt.

Tabelle 22: Spektroskopische Daten von 79

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm)	IR(KBr) ν (cm $^{-1}$)	m/e
1.50 (s; 6H, CH $_3$)		398 (M $^+$, 10 %)
3.76 (s; 14H, COOCH $_3$ CHOH)	3320	380 (M $^+$ -H $_2$ O, 17 %)
5.26 (s; 2H, OH)	1740	367 (M $^+$ -OCH $_3$, 50 %)
		321 (380-COOCH $_3$, 50 %)
		289 (380-CH $_3$ OH, 100 %)

Folgeumsetzungen mit dem Dialkohol 79 wurden nicht durchgeführt, da zu diesem Zeitpunkt die Synthese des Tetraester-Semibullvalens 56 publiziert wurde⁷²⁾. Dabei diente der Dialkohol (Reduktion von 44 mit (i-Bu) $_3$ Al) als Ausgangsverbindung.

2.5.6. Synthese und Umsetzungen des 3,7-Dihydroxy-1,5-dimethyl-3,7-diphenyltetracyclo(3.3.0.0 2,8 .0 4,6)octan-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester (80)



Die Reaktion des Fiscellandions 44 mit Phenylmagnesiumbromid⁹³⁾ liefert in einer Ausbeute von 40 % das Diphenylglycol 80 (spektroskopische Daten s. Tab. 23).

Tabelle 23: Spektroskopische Daten von 80

¹ H-NMR(CDCl ₃) δ (ppm)	IR(KBr) ν (cm ⁻¹)	m/e
1.90 (s; 6H, CH ₃)	3410	550 (M ⁺ ; 10 %)
3.33 (s; 12H, COOCH ₃)	1740	532 (M ⁺ -H ₂ O; 20 %)
5.30 (s; 2H, OH)	1720	473 (M ⁺ -Ph; 56 %)
7.30	1485	105 (C ₈ H ₉ ⁺ ; 100 %)
7.73 (mc; 10H, Ph)		77 (Ph ⁺ ; 26 %)

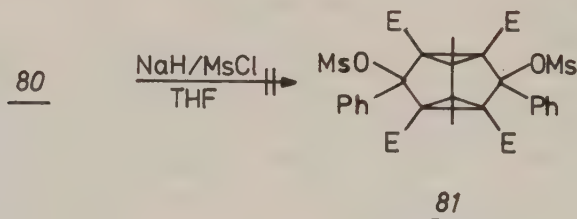
Im ¹H-NMR-Spektrum erscheinen die Signale der Protonen von 80 im erwarteten Intensitätsverhältnis. Die Hydroxylprotonen (δ = 5.30 ppm) lassen sich gegen Deuterium austauschen. - Im IR-Spektrum findet man zwei Banden für die Carbonylschwingungen der Estergruppen, was auf eine unterschiedliche Orientierung der Estercarbonylgruppen zu den Cyclopropanringen in 80 schließen läßt.

Die Mesylierung der Hydroxylgruppen in 80 zur Schaffung einer besseren Abgangsgruppe wurde nach folgenden Methoden versucht:

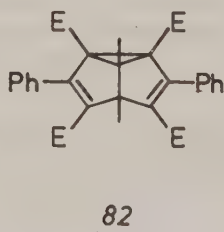
- A) CH₃SO₂Cl/Pyridin/CH₂Cl₂
- B) CH₃SO₂Cl/Et₃N/-78°C → RT
- C) CH₃SO₂Cl bzw. TosCl/Bu₄N⁺F⁻/THF
- D) (CF₃SO₂)₂O
- E) CH₃SO₂Cl/NaH/THF

Nach den Wegen A-C wurde jeweils unverändert 80 zurückgewonnen. Rührt man 80 in Trifluorsulfonsäureanhydrid (D), tritt keine Reaktion ein. Kocht man das Reaktionsgemisch, bleiben nur teerige Zersetzungsprodukte zurück.

Natriumhydrid (E) vermag 80 zu deprotonieren (H_2 -Entwicklung). Beim Versetzen des Reaktionsgemischs mit Methansulfonsäurechlorid wurde aber nicht wie erwartet das Bimesylat 81 gebildet, sondern eine Verbindung, die nach der Elementaranalyse die Summenformel $C_{30}H_{28}O_9$ besitzt (spektroskopische Daten s. Tab. 24).

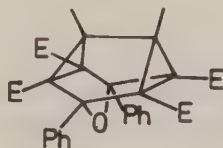


Das 1H -NMR-Spektrum läßt mit einem Intensitätsverhältnis von 3:6:5 zunächst auf die Bildung des entsprechenden Semibullvalens 82 schließen,



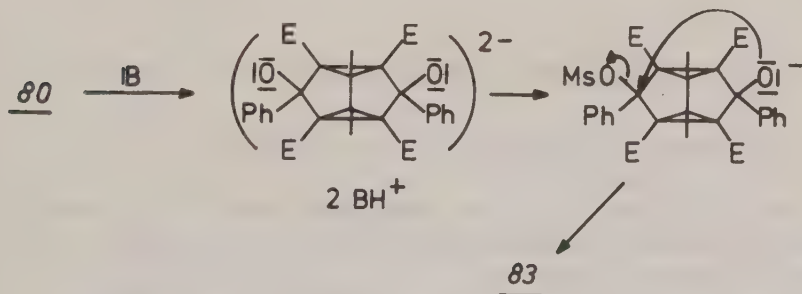
wenn auch die Lage der Brückenkopfmethylprotonen mit $\delta = 1.76$ ppm ungewöhnlich tief wäre (vgl. 51, 52 in Tab. 12; 53, 54 in Tab. 13; 61 in Tab. 17). - Im IR-Spektrum findet man nur eine Schwingung für die Ester-carbonylgruppen; eine CC-Doppelbindungsbande fehlt. Damit muß die Struktur 82 ausgeschlossen werden. - Im Massenspektrum erscheint der erste Peak bei $m/e = 517$. Diese Masse ist zunächst nicht zuzuordnen und es kann angenommen werden, daß sie einem ersten Fragmentation entspricht

(z. B. Abspaltung von Methyl aus $m/e = 532$). Diese Abspaltung der Masse $m/e = 15$ wird bei allen anderen bisher beschriebenen Verbindungen (z. B. 44, 50, 51 etc.) auch gefunden. - Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man zehn Signale. Die Verbindung $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_9$ muß demnach sehr symmetrisch sein, d. h., C-Atome enthalten, welche die gleiche elektronische Umgebung besitzen. Alle Daten der gefundenen Verbindung stehen mit der Struktur 83 in Einklang.



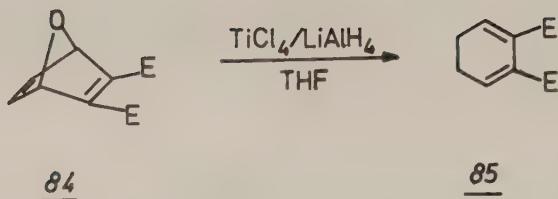
83

Die Bildung von 83 läßt sich erklären, wenn man davon ausgeht, daß das Dianion von 80 nur einmal mesyliert und dann unter Abspaltung des

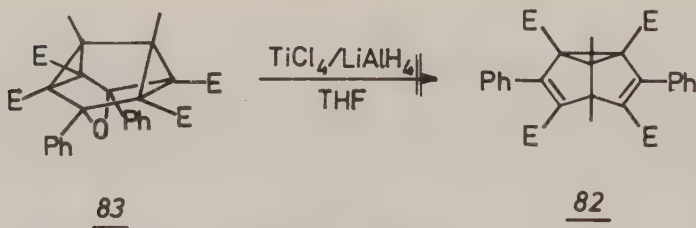


Mesylatrestes der Ether gebildet wird. Im Fall der Cyanhydrine (s. Kap. 2.5.4.) dagegen wird unter den gleichen Bedingungen immer Cyanid eliminiert.

Niedervalentes Titan⁹⁴⁾ wird als geeignetes Reagens für Desoxygenierungsreaktionen beschrieben. Aus 7-Oxabicyclo(2.2.1)-hept-2-enen wie z. B. 84 entstehen damit die entsprechenden Cyclohexadiene. Wendet man



diese Methode auf 83 an, so müßte man zum 3,7-Diphenylsemibullvalen 82 gelangen. Keine der in der Literatur beschriebenen Reaktionsbedingungen

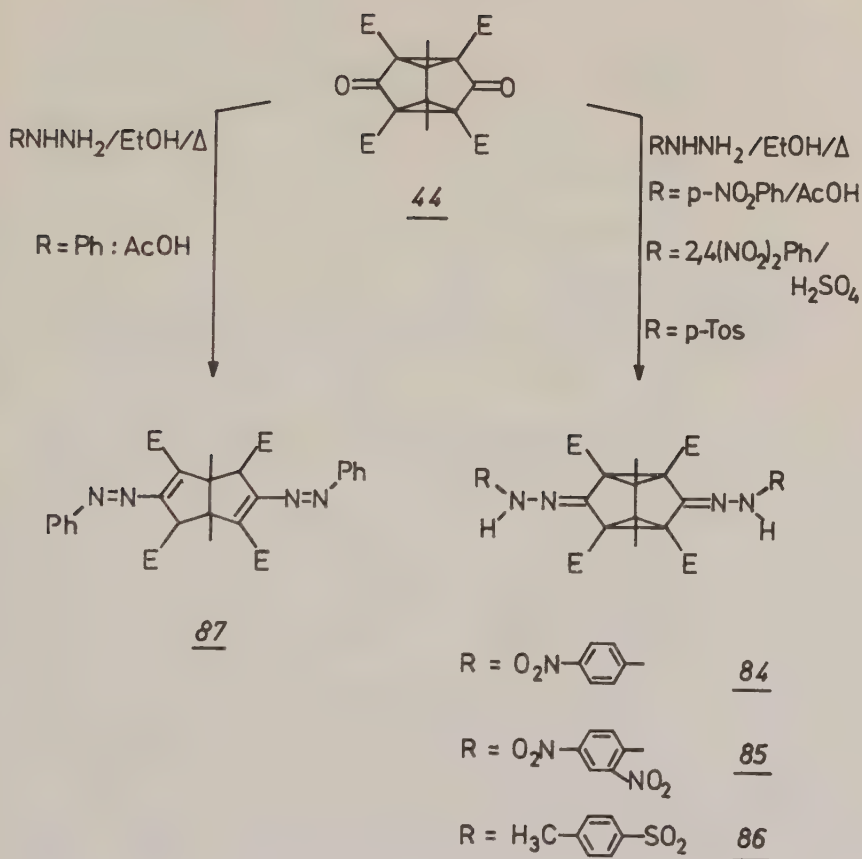


führte jedoch zu einer Umsetzung. 83 wurde unverändert zurückgewonnen.

2.5.7. Umsetzungen des Fiscellandions 44 mit Hydrazinen

Setzt man 44 unter verschiedenen Reaktionsbedingungen⁹⁵⁾ mit Hydrazinhydrat ($R = H$) um, so können nur amorphe Produkte isoliert werden, deren Identifizierung nicht möglich war.

Die Umsetzung von 44 mit p-Nitrophenylhydrazin in einem Gemisch aus Ethanol, Eisessig und Wasser liefert das tiefgelbe Hydrazon 84 in einer Ausbeute von 95 %. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Ethanol, konzentrierter Schwefelsäure und Wasser setzt sich 44 zu dem ebenfalls tiefgelben Hydrazon 85 um (Ausbeute 70 %). p-Toluolsulfonsäurehydrazid rea-



giert mit 44 nur ohne Säurezusatz zum farblosen Ditosylhydrazon 86 (Ausbeute 40 %).

Setzt man 44 mit Phenylhydrazin (Ethanol, Eisessig, Wasser) um, isoliert man wider Erwarten nicht das entsprechende Dihydrazone, sondern in einer Ausbeute von 55 % rote Kristalle, denen aufgrund der spektroskopischen Daten die Struktur 87 zuzuschreiben ist.

Tabelle 24: Spektroskopische Daten von 84, 85, 86 und 87

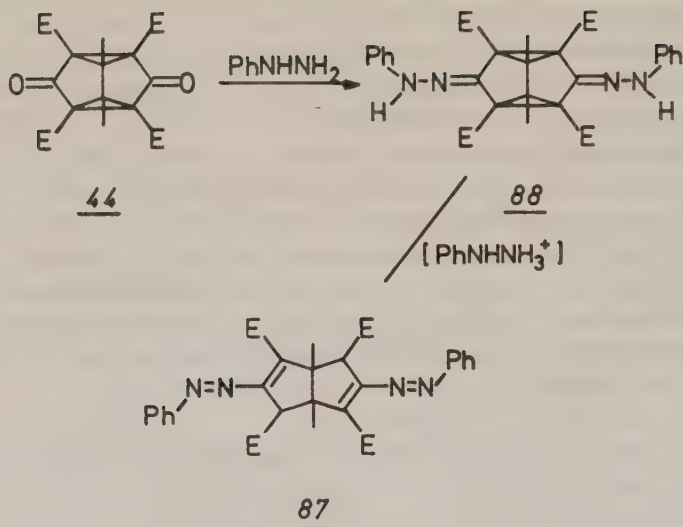
	$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm)	IR(KBr) ν (cm^{-1})	UV-Vis(CH_3CN) $\lambda_{\text{max}}(\text{nm}(\lg \epsilon))$
<u>84</u>	1.70 (s; 6H, CH_3) 3.83 (s; 12H, COOCH_3) 6.86 8.00 (mc; 8H, Aromat) 11.06 (s; 2H, NH)	3450 1750 1705 1600	250 (4.13) 383 (4.63)
<u>85</u>	1.80 (s; 6H, CH_3) 3.93 (s; 12H, COOCH_3) 7.66 (m; 6H, Aromat) 9.00 11.80 (s; 2H, NH)	3450 1735 1619 1591	226 (4.43) 260 (4.33) 358 (4.66)
<u>86</u>	1.50 (s; 6H, CH_3) 2.40 (s; 6H, CH_3) 3.73 (s; 12H, COOCH_3) 7.46 (mc; 8H, Aromat) 10.26 (s; 2H, NH)	3100 1750 1700 1610	
<u>87</u>	1.73 (s; 6H, CH_3) 3.60 (s; 14H, COOCH_3 , CH) 3.86 7.43 (mc; 10H, Ph)	1725 1750 1625	233 (4.34) 332 (4.69) 450 (2.74)

Alle Daten der Verbindungen 84, 85, 86 und 87 sind in Tabelle 24 zusammengefaßt. Im Gegensatz zu 84 - 86 weist das ^1H -NMR-Spektrum von 87 zwei Signale für die Estermethylprotonen auf. Außerdem fehlt das Signal für die NH-Protonen bei > 10 ppm. Das Intensitätsverhältnis der Estermethylprotonen zueinander ist 4:3, d. h., unter den Estermethylprotonen liegen gemäß der Integration zusätzlich zwei Protonen. - Auch im IR-Spektrum fehlt die NH-Schwingung, dafür erscheint eine Bande im Doppelbindungsbereich (1625 cm^{-1}). Aufgrund dieses Ergebnisses ist die Struktur eines Dihydrazons auszuschließen. Für die Verbindung kommt damit nur die Struktur 87 in Frage, die darüber hinaus durch ein ^{13}C -NMR-Spektrum belegt ist (s. Tab. 25). Die gefundenen Signale liegen in Bereichen, wie sie für die 2,6-Diene 50 (s. Tab. 11), 59 und 60 (s. Tab. 16) beobachtet werden.

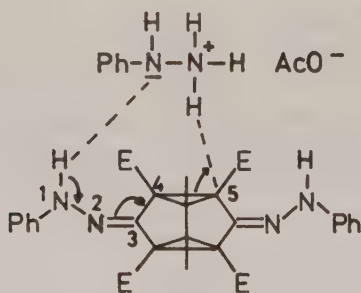
Tabelle 25: ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung 87

^{13}C -NMR(CDCl_3) δ (ppm)
22.32 (q; CH_3); 51.64, 51.89 (q; COOCH_3)
56.27 (s; $\text{C}^{1/5}$); 60.67 (s; $\text{C}^{4/8}$)
123.67, 129.06, 132.15 (d;Ph)
143.33 (s; $\text{C}^{2/6}$); 152.05 (s;Ph)
156.05 (s; $\text{C}^{3/7}$); 165.59, 169.98 (s; COOCH_3)

Der Bildung von 87 liegt eine 1,5-H-Verschiebung zugrunde, wenn man davon ausgeht, daß zunächst das Dihydrazon 88 gebildet wurde.



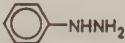
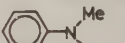
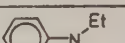
Die Umlagerung von 88 in 87 wird offenbar durch Phenylhydrazinacetat katalysiert und man könnte mechanistisch an eine bifunktionelle Katalyse gemäß nachfolgendem Schema denken:



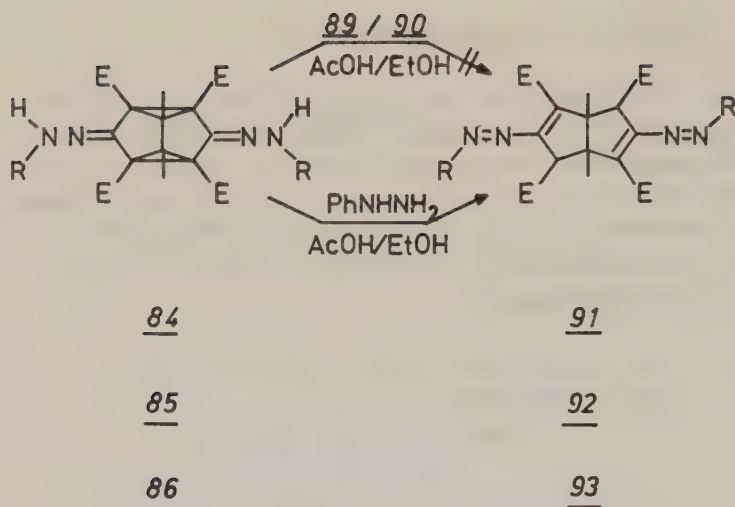
2.5.7.1. Umlagerung der Hydrazone 84, 85 und 86

Da außer bei der Umlagerung von 44 mit Phenylhydrazin die Bildung von Verbindungen des Typs 87 nicht zu beobachten war, wurde angenommen, daß dieses überraschende Reaktionsverhalten mit der Basizität des Phenylhydrazins zusammenhängt. Der Gedanke lag nahe, daß unter dem Einfluß von Aminen, deren Basizität mit der des Phenylhydrazins vergleichbar ist (s. Tab. 26), eine Umlagerung der Hydrazone 84, 85 und 86 zu den entsprechenden 2,6-Dienen möglich ist.

Tabelle 26: pK_a -Werte von Phenylhydrazin, Dimethylanilin 89 und N-Ethylanilin 90

	pK_a
	5.20
 (<u>89</u>)	5.06
 (<u>90</u>)	5.11

Die Umlagerung hängt jedoch nicht mit der unterschiedlichen Basizität der eingesetzten Hydrazine zusammen. Die Hydrazone 84, 85 und 86 bilden weder unter dem Einfluß von Dimethylanilin noch von N-Ethylanilin die Azoverbindungen 91, 92 und 93. Die 1,5-H-Wanderung kann dagegen jeweils unter Einwirkung von Phenylhydrazin selbst erzwungen werden. Erhitzt man nämlich die Hydrazone 84, 85 und 86 in Ethanol unter Zusatz katalytischer Mengen von Eisessig und Phenylhydrazin, isoliert man nach der Aufarbeitung schwerlösliche Verbindungen, die nach 1H -NMR- und IR-Spektrum die Strukturen 91, 92 und 93 besitzen (spektroskopische Daten s. Tab. 27).



Die chemische Verschiebung der Signale der Brückenkopfmethylprotonen ist charakteristisch für die 2,6-Dienstruktur der Verbindungen 91, 92 und 93 (vgl. 50, 59 und 60 in Tab. 11 bzw. 16). Sitzt diese Methylgruppe am Cyclopropanring, wie bei den Dihydrazonen 84, 85 und 86 (s. Tab. 24) oder im Fiscellandion 44 selbst (s. Tab. 9), ist das Signal deutlich tieffeldverschoben. Sowohl das Auftreten von jeweils zwei Signalen für die Estermethylprotonen als auch das der Signale der Protonen an C^4 und C^8 , sind nur mit der Dien-Struktur erklärbar. - In den IR-Spektren der Verbindungen 91, 92 und 93 sind keine NH-Banden zu beobachten. Dafür erscheinen Banden im CC-Doppelbindungsbereich und zwei Estercarbonyl-Banden.

Von den Bis-2,4-Dinitroazoverbindungen 91 - 93 konnte nur 92 analysenrein erhalten werden. Die Reinigung der Rohprodukte war aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit schwierig. Selbst nach mehrmaligem Chromatographieren an Kieselgel und Umkristallisation waren die Substanzen nicht vollständig sauber, wie man anhand der ^1H -NMR-Spektren feststellen konnte. Im Bereich der aromatischen Protonen treten zusätzliche Signale auf, die nicht zugeordnet werden konnten. Da aber die Signale im Bereich zwischen 0 und 4.50 ppm scharf und eindeutig zuordenbar sind, kann angenommen werden, daß

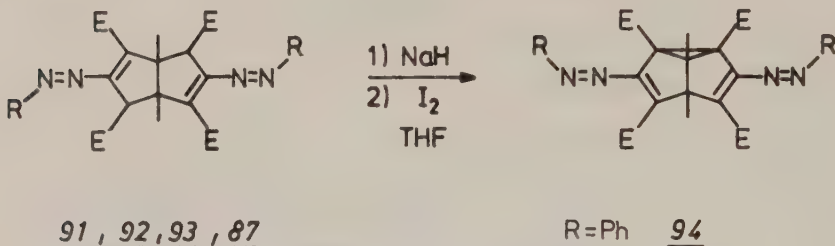
Tabelle 27: Spektroskopische Daten von 91, 92 und 93

	$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3/\text{d}_6\text{-DMSO}) \delta \text{ (ppm)}$	$\text{IR(KBr)} \nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\text{UV-Vis}(\text{CH}_3\text{CN}) \lambda_{\text{max}}(\text{nm(1g\%)})$
<u>91</u>	1.23 (s; 6H, CH ₃) 3.46 3.70 (s; 12H, COOCH ₃) 4.20 (s; 2H, CH) 8.53 8.00 (mc; Aromat)	1735 1690 1625	
<u>92</u>	1.25 (s; 6H, CH ₃) 3.35 3.56 (s; 12H, COOCH ₃) 4.13 (s; 2H, CH) 8.20 9.63 (m; Aromat)	1740 1680 1630	208 (4.38) 265 (4.58) 337 (4.56)
<u>93</u>	1.13 (s; 6H, CH ₃) 2.30 (s; 6H, CH ₃) 3.58 3.62 (s; 12H, COOCH ₃) 4.36 (s; 2H, CH) 7.43 (mc; Aromat)	1740 1680 1610	

eine Verunreinigung (84 - 86) keine Rolle spielt. Möglicherweise sind die zusätzlichen Signale im aromatischen Bereich auf eine teilweise Reduktion der NO₂- bzw. SO₂-Gruppen zurückzuführen (Hydrazine sind bekannterweise gute Reduktionsmittel^{96,97}).

2.5.7.2. Versuche zur Synthese von Semibullvalenen ausgehend von
91, 92, 93 und 87

Über die Dianionen von 91, 92, 93 und 87 wurde versucht, durch Oxidation mit Iod zu den entsprechenden Semibullvalenen (94) zu gelangen.



Gibt man 91 - 93 zu einer Suspension von Natriumhydrid in Tetrahydrofuran, so tritt keine Wasserstoffentwicklung auf. Mit Kalium-tert.-butylalkoholat werden die Reaktionsgemische dunkelbraun. Nach Zugabe von Iod konnten jeweils neben den Ausgangsverbindungen nur Zersetzungsprodukte isoliert werden.

Die Bisphenylazoverbindung 87 dagegen reagiert mit Natriumhydrid. Die Oxidation des gebildeten Natriumsalzes mit Iod liefert in einer Ausbeute von 36 % rote Kristalle des Semibullvalens 94 (spektroskopische Daten s. Tab. 28).

94 ist ein weiteres donor-acceptor-substituiertes und zudem das erste farbige Semibullvalen. Die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren sind mit denen der bereits beschriebenen Semibullvalene (s. Tab. 12 und 17) vergleichbar. Im Elektronenspektrum fällt auf, daß das längstwellige Maximum im Vergleich zu dem des 2,6-Diens 87 bathochrom verschoben ist.

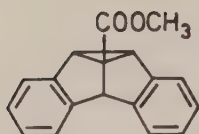
Tabelle 28: Spektroskopische Daten von 94

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm)	$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm)	IR(KBr) ν (cm^{-1})
1.58 (s; 6H, CH_3)	11.63 (q; CH_3)	1725
3.66 (s; 12H, COOCH_3)	52.07 (q; COOCH_3)	1600
7.53 (mc; 10H, Ph)	63.30 (s; $\text{C}^{1/5}$)	1450
UV-Vis(CH_3CN)	96.14 (s; $\text{C}^{2/4/6/8}$)	1430
$\lambda_{\text{max}}(\text{nm}(\lg \epsilon))$	123.18, 129.03, 131.99 (d; Ph)	
225 (4.30)	150.63 (s; $\text{C}^{3/7}$)	
325 (4.39)	152.38 (s; Ph)	
450 (3.32)	164.77 (s; COOCH_3)	

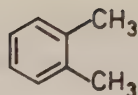
2.6. Elektronenspektren von Semibullvalenen

Die Elektronenspektroskopie liefert als "schnelle" spektroskopische Methode eine echte Momentaufnahme der vorliegenden Moleküle. Für Semibullvalene mit delokalisiertem, bishomoaromatischem Grundzustand wären durch die Vergrößerung der Chromophore im Vergleich zu "normalen" Semibullvalenen deutliche Effekte im Elektronenspektrum zu erwarten.

Im Dibenzo-semibullvalen 95 ³²⁾ ist der Chromophor des o-Xylols 96 zweimal enthalten. Vergleicht man die Elektronenspektren von 95 und 96, so stellt man fest, daß sowohl die α -Bande mit Schwingungsfeinstruktur, als auch die p-Bande in 95 gegenüber 96 um etwa 5-10 nm bathochrom verschoben sind.



95



96

280 nm ($\epsilon = 1600$)

272 nm ($\epsilon = 1900$)

266 nm ($\epsilon = 1500$)

220 nm ($\epsilon = 27000$)

271 nm ($\epsilon = 210$)

267 nm ($\epsilon = 215$)

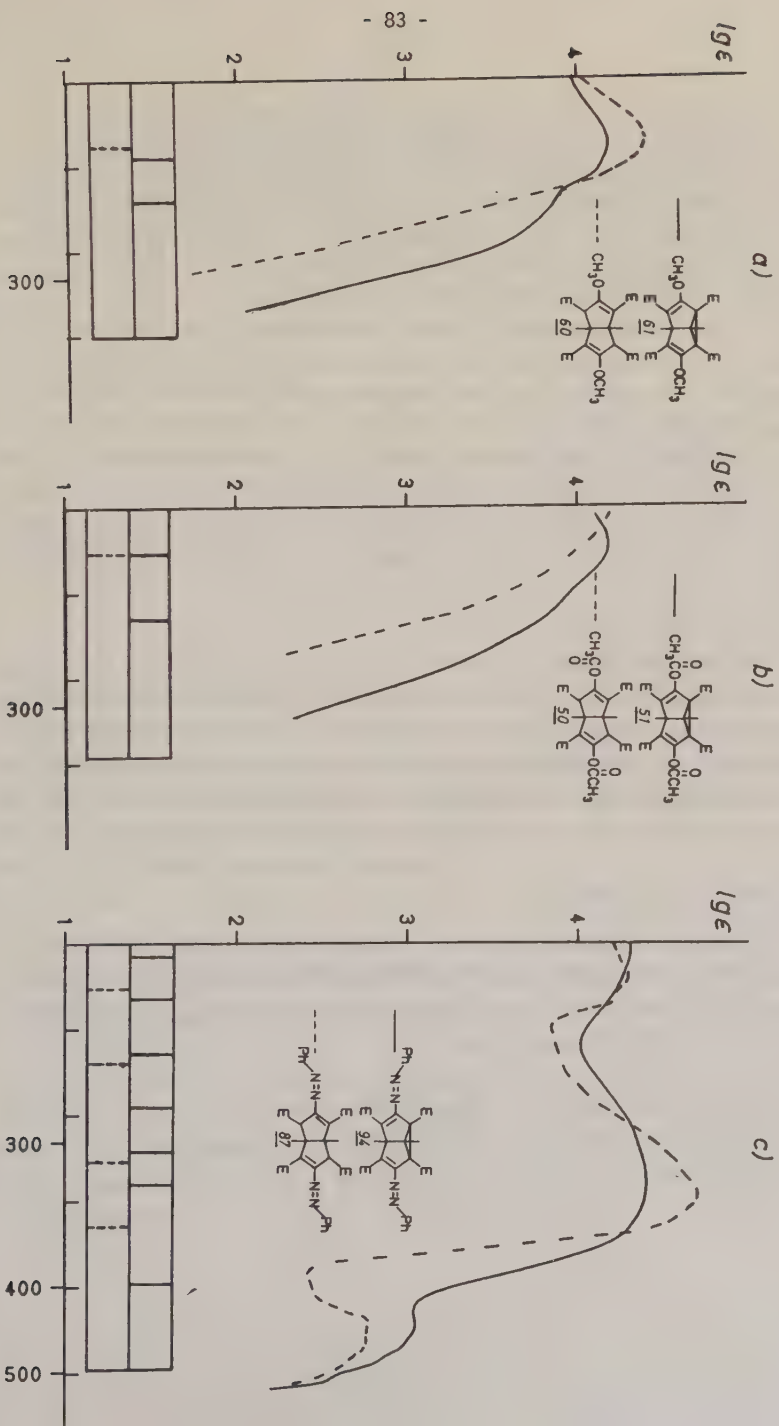
260 nm ($\epsilon = 260$)

260 nm ($\epsilon = 7700$)

Die Simulation des Elektronenspektrums von 95 mit einem Standard-PPP-Programm⁹⁸⁾ unter Verwendung eines Resonanzintegrals von 1.0 eV ($\beta_{CC} = 2.318$ eV) für die Überlappung von C^4 mit C^6 ergibt für die α -Bande und für die p-Bande eine bathochrome Verschiebung um 4 bzw. 15 nm. Für ein voll delokalisiertes Semibullvalen (95) wäre eine wesentlich stärkere bathochrome Verschiebung zu erwarten.

Abbildung 16a zeigt die Elektronenspektren von 60 und 61. Sowohl in 60 als auch in 61 ist zweimal der Chromophor des β -Methoxyacrylsäureesters enthalten. Während in 60 keine Überlappung der π -Systeme möglich ist, besteht in 61 die Möglichkeit der Homokonjugation. Es fällt auf, daß beim Übergang von 60 zum Semibullvalen 61 die längstwellige Absorptionsbande in zwei Teilbanden aufspaltet, wobei sich die Intensität auf die Hälfte vermindert. Die PPP-Simulation ergibt ebenfalls die im Strichdiagramm dargestellte Aufspaltung der längstwelligen Bande und eine Halbierung der berechneten Oszillatorstärke. Die längstwellige Bande von 61 müßte nach der Rechnung um 21 nm gegenüber der von 60 bathochrom verschoben sein.

Abbildung 16: Experimentelle und berechnete Elektrospektren von Semibullvalenen
im Vergleich zu den entsprechenden 2,6-Dienen



Die Abbildungen 16b und 16c zeigen die Elektronenspektren der Semibullvalene 51 und 94 im Vergleich mit denen der Diene 50 und 87. Die auch hier von der Rechnung her zu erwartende Bandenaufspaltung ist bei 51 nicht ganz so deutlich zu sehen wie bei 61. Auch beim Semibullvalen 94 ist die längstwellige Bande bathochrom verschoben. Sie deckt in diesem Fall den intensitätsschwächeren $n\pi^*$ -Übergang zu.

In allen Fällen kann das PPP-Modell die experimentellen Spektren erklären. Das angenommene Resonanzintegral zwischen C^4 und C^6 entspricht Werten für eine Homo-Konjugation zwischen Zentren, die etwa 2 Å voneinander entfernt sind. Die Elektronenspektren sind also mit einer "normalen" Semibullvalen-Struktur vereinbar.

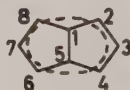
3. Unterscheidung von Einfach- und Doppelminima auf der Energiehyperfläche von valenzisomeren Systemen

3.1 Einleitung; Allgemeines

Wie eingangs erläutert, haben die Energiediagramme von mesomeren Systemen ein Einfachminimum, solche von valenzisomeren Systemen dagegen ein Doppelminimum. Ist die Energieschwelle zwischen den Doppelminima sehr klein wie im Fall des Semibullvalens, ist es schwierig, zwischen den beiden Fällen zu unterscheiden. Folgende Methoden sind angewendet worden:

a) Röntgenstrukturanalyse

Als statische Methode gibt die Röntgenstrukturanalyse Auskunft über die Bindungsverhältnisse in einem Molekül. Für ein delokalisiertes, bis-homoaromatisches Semibullvalen (2) sollte man annähernd gleiche Bindungs-



2

längen zwischen den "aromatischen" C-Atomen 2,3,4,6,7 und 8 erwarten dürfen. Ist das System lokalisiert, müssen sich die Bindungslängen deutlich unterscheiden. Die Auswirkung von Kristallfeldeffekten auf die Struktur der Moleküle im Kristall kann jedoch so drastisch sein, daß die Kristallstruktur mit der Struktur in Lösung nicht unbedingt vergleichbar ist (vgl. dazu die Diskussion der Röntgenstrukturanalyse von 51).

b) Elektronenspektroskopie

Die Elektronenspektroskopie ist eine sehr "schnelle" Messmethode. Wie im vorangegangenen Kapitel erläutert, sollte eine vollständige Delokalisierung des Semibullvalens zu einer Verlängerung des Chromophors führen. Eine Aussage über die Größe des zu erwartenden Effekts ist jedoch nicht einfach.

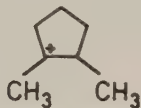
c) Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie

Während man bei Raumtemperatur von sich rasch umlagernden Systemen Mittelwert-Spektren erhält, wird bei tiefen Temperaturen das Gleichgewicht eingefroren. Damit können die Isomeren getrennt beobachtet und Werte für die zwischen ihnen liegende Energiebarriere ermittelt werden. Ein Beispiel dazu ist die rasche Cope-Umlagerung im System Benzoloxid-Oxepin⁹⁹). Jedoch auch dieser Methode sind in der Praxis Grenzen gesetzt (Löslichkeit, technische Probleme).

d) Saunders-Methode¹⁰⁰⁻¹⁰⁶)

Saunders führte zur Unterscheidung von klassischen und nicht klassischen Carbeniumionen die Isotopen-Störungs-Methode ein. Eine schnelle entartete Umlagerung bewirkt eine funktionelle Symmetrie des Carbeniumion, die zu einer Mittelung der ¹³C-NMR-Resonanzen der an der Umlagerung beteiligten C-Atome führt. Die Substitution von Wasserstoff durch Deuterium stört diese Symmetrie und das Mittelwert-Signal wird aufgespalten. Fehlt diese Aufspaltung, muß man eine statische (nicht-klassische) Struktur annehmen.

Für das Dimethylcyclopentenylion 97 konnte damit gezeigt werden, daß es ein klassisches, sich rasch umlagerndes Carbeniumion ist. Das



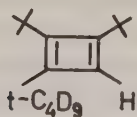
97



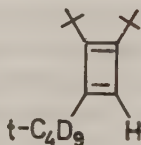
98

Norbornylkation 98 dagegen hat eine symmetrische, nicht-klassische, Struktur.

Diese Methode läßt sich auch bei ungeladenen Systemen anwenden. G. Maier¹⁰⁷⁾ erbrachte damit den ersten direkten spektroskopischen

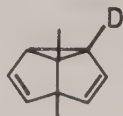


99

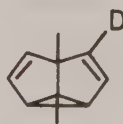


100

Beweis, daß das Cyclobutadien durch zwei existenzfähige, in einem dynamischen Gleichgewicht stehende, Valenzisomere (99 $\rightleftharpoons$ 100) zu beschreiben ist. Askani¹⁰⁸⁾ zeigt durch Einführung von Deuterium in 1,5-Dimethylsemibullvalen (101 $\rightleftharpoons$ 102), daß auch hier - wie zuvor schon anderweitig bewiesen - ein valenzisomeres System vorliegt.



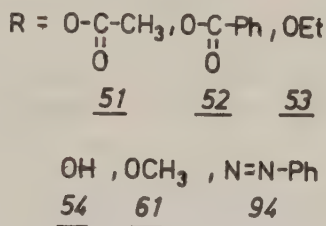
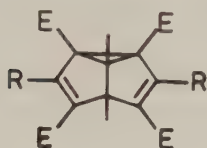
101



102

3.2. Synthese von unsymmetrischen Semibullvalenen

Die Untersuchung der in dieser Arbeit beschriebenen Semibullvalene 51, 52, 53, 54, 61 und 94 ist nach der von Saunders entwickelten Methode nicht möglich. Die Estermethylgruppen sind zu weit von den an der



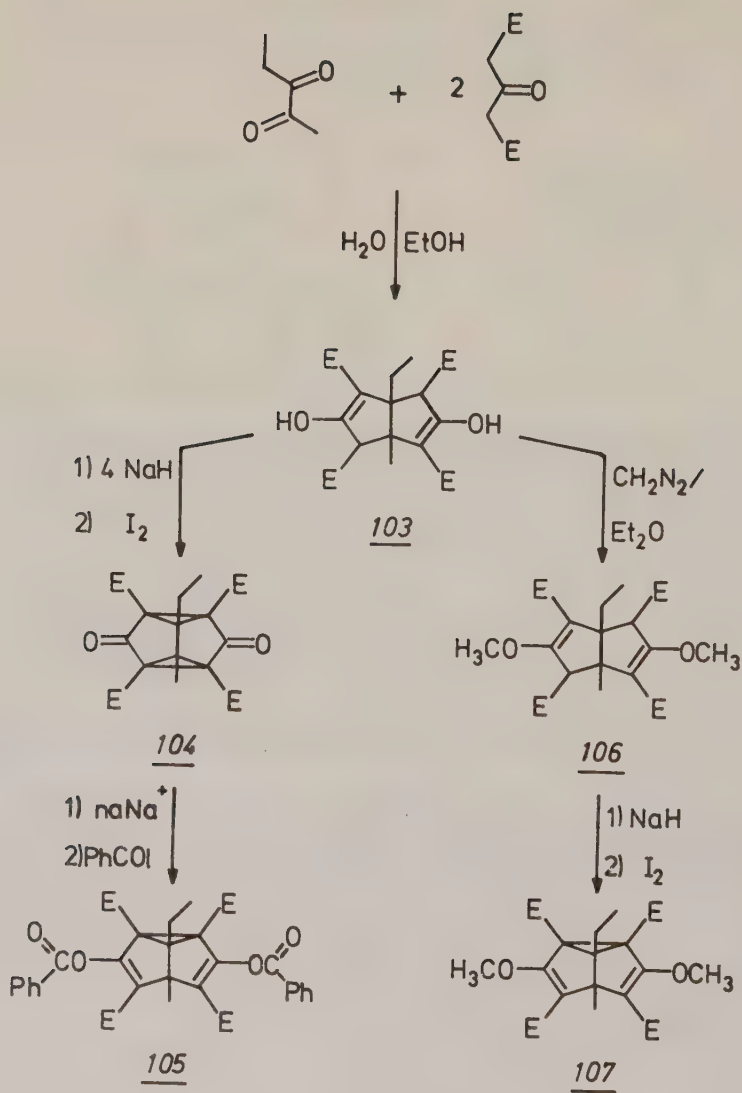
Cope-Umlagerung beteiligten C-Atomen entfernt, so daß eine Substitution von Wasserstoff gegen Deuterium keinen Einfluß auf das Gleichgewicht erwarten läßt. Die Einführung von Deuterium an den Brückenkopfmethylprotonen ist aus präparativen Gründen kaum möglich.

Es wurde deshalb untersucht, ob der Ersatz von Wasserstoff gegen eine Methylgruppe, der präparativ zu bewerkstelligen ist, zu ähnlichen Effekten führen kann. Die Auswirkung der Methylgruppe durfte allerdings nicht so groß sein, daß der Anteil eines der Isomeren im Gleichgewicht unter die NMR-Nachweisgrenze (2-10 %) abfiel.

Als Zielverbindungen wurden die Semibullvalene 105 und 107, Methylderivate von 52 und 61 gewählt.

Durch Kondensation von 2,3-Pentandion mit zwei Äquivalenten Acetondicarbonsäuredimethylester läßt sich analog 26 der 1-Ethyl-5-methyl-3,7-dioxobicyclo(3.3.0)octan-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester 103 in einer Ausbeute von 95 % herstellen. Aus den spektroskopischen Daten (s. Tab. 29) geht hervor, daß 103 wie auch 26 nur in der Dienolform vorliegt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird die Störung durch die Ethylgruppe sichtbar, d. h., man findet zwei Sätze von Signalen.

Schema:



Ausgehend von 103 wurde nach der bereits beim Fiscellandion 44 angewendeten Methode (1.NaH/2.I₂) der Tetracyclus 104 hergestellt (spektroskopische Daten s. Tab. 29). 104 wird nach der Reinigung in einer Ausbeute von 40 % in Form farbloser Nadeln isoliert. In Folge der hohen Symmetrie von 104 ist das ¹H-NMR-Spektrum sehr einfach. Der intrinsische Effekt der Ethylgruppe wird erst im ¹³C-NMR-Spektrum sichtbar. Man findet für die C-Atome 2,4,6 und 8 sowie für 1 und 5 einen doppelten Satz an Signalen. Auch für die Estercarbonyl-C-Atome findet man zwei Signale; wegen der größeren Entfernung vom Störungszentrum ist die Aufspaltung jedoch sehr klein.

Durch Umsetzung einer gekühlten Chloroformlösung des Tetraesters 103 mit einer etherischen Lösung von Diazomethan⁷⁷⁾ gelangt man zum Dienoldimethylether 106 (Ausbeute 56 %; spektroskopische Daten s. Tab. 29). Im ¹³C-NMR-Spektrum findet man für die C-Atome 1 und 5, 2,4, 6 und 8 sowie für die Estercarbonylkohlenstoffe einen doppelten Satz von Signalen, was wieder durch die Störung der Symmetrie durch die Ethylgruppe erklärbar ist.

Das Fiscellandion 104 wurde nach der bewährten Methode mit Natrium-dihydronaphtylid (NaNa⁺) reduziert und das gebildete Dianion mit Benzoylchlorid zu 105 umgesetzt (Ausbeute 32 %; farblose Kristalle; spektroskopische Daten s. Tab. 30).

106 läßt sich mit Natriumhydrid in sein Dianion überführen und dieses mit Iod zum Semibullvalen 107 oxidieren (spektroskopische Daten s. Tab. 30).

Das ¹H-NMR-Spektrum von 105 zeigt die Protonensignale im erwarteten Intensitätsverhältnis der Estermethylprotonen sowie der Brückenkopfethyl- und -methylprotonen. Im ¹³C-NMR-Spektrum findet man zwei Signale (δ = 65.85 ppm und δ = 59.91 ppm) der C-Atome 1 und 5. Daß die Lage des Gleichgewichts der beiden Valenzisomeren gestört ist, zeigt sich in der Aufspaltung (δ = 88.02 ppm und δ = 100.41 ppm) des Signals der C-Atome 2,4,6 und 8 deutlich. Beim Dimethyl-Semibullvalen 52 (s. Tab. 12) beträgt die chemische Verschiebung dieser C-Atome 94.38 ppm.

Tabelle 29: Spektroskopische Daten von 103, 104 und 106

	$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm)	IR(KBr) ν (cm $^{-1}$)	$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm)
<u>103</u>	0.83 (t; J=8Hz; 3H, CH $_2$ CH $_3$) 1.33 (s; 3H, CH $_3$) 1.63 (q, J=9Hz; 2H, CH $_2$ CH $_3$) 3.73 3.86 (s; 12H, COOCH $_3$) 4.06 (s; 2H, CH) 10.86, 1053 (s; 2H, OH)	3410 1735 1662 1628	
<u>104</u>	1.13 (t, J=8Hz; 3H, CH $_2$ CH $_3$) 1.80 (s; 3H, CH $_3$) 2.25 (q, J= Hz; CH $_2$ CH $_3$) 3.43 (s; 12H, COOCH $_3$)	1750 1735	8.60 (q; CH $_3$), 12.27 (q; CH $_2$ CH $_3$), 16.54 (t; CH $_2$ CH $_3$), 47.58, 49.87 (s; C $^{1/5}$), 50.16 53.55 (s; C $^{2/4/6/8}$) 53.22 (s; COOCH $_3$), 161.95, 162.17 (s; COOCH $_3$), 189.64 (s; C=O)
<u>106</u>	0.83 (t, J=8Hz; 3H, CH $_2$ CH $_3$) 1.36 (s; 3H, CH $_3$) 1.70 (q, J=9Hz; 2H, CH $_2$ CH $_3$) 3.63, 3.66 (s; 18H, COOCH $_3$, OCH $_3$) 4.28, 4.73 (s; 2H, CH)	1740 1725 1690 1645	10.36 (q; CH $_3$); 18.08 (q; CH $_2$ CH $_3$); 25.41 (t; CH $_2$ CH $_3$); 51.07, 51.19 52.28, 56.34, 56.55 57.64, 57.73, 59.58 (C $^{1/5}$, C $^{4/8}$, COOCH $_3$ OCH $_3$), 110.52, 113.83 (s; C $^{2/6}$), 164.59, 165.04, 165.88, 170.98 171.28 (COOCH $_3$, C $^{3/7}$)

Tabelle 30: Spektroskopische Daten der Semibullvalene 105 und 107

	$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ' (ppm)	$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ' (ppm)
<u>105</u>	0.95 (t, J=8Hz; 3H, CH_2CH_3) 1.66 (s; 3H, CH_3) 2.16 (q; J=9Hz; 2H, CH_2CH_3) 3.60 (s; 12H, COOCH_3) 7.50 8.08 (mc; 10H, Ph)	11.15 (q; CH_2CH_3), 11.78 (q; CH_3), 17.78 (t; CH_2CH_3) 51.92, 52.10 (s; COOCH_3) 59.91, 65.85 (s; $\text{C}^{1/5}$) 88.02, 100.41 (s; $\text{C}^{2/4/6/8}$) 128.43, 128.55, 130.06 (d; Ph), 133.76 (s; Ph) 145.27 (s; $\text{C}^{3/7}$), 163.05 163.95 (s; COOCH_3)
	IR(KBr) ν (cm $^{-1}$)	
	1730, 1620	
<u>107</u>	0.83 (t, J=8Hz; 3H, CH_3) 1.43 (s; 3H, CH_3) 1.93 (q, J=9Hz; 2H, CH_2CH_3) 3.63 (s; 6H, OCH_3) 3.73 (s; 12H, COOCH_3)	11.61 (q; CH_3), 12.12 (q; CH_2CH_3), 18.07 (t; CH_2CH_3) 51.96, 52.07 (q; COOCH_3) 58.78, 64.17 (s; $\text{C}^{1/5}$) 59.83 (q; OCH_3) 83.81, 95.23 (s; $\text{C}^{2/4/6/8}$) 153.92 (s; $\text{C}^{3/7}$) 164.77, 165.20 (s; COOCH_3)
	IR(KBr) ν (cm $^{-1}$)	
	1731, 1721, 1640	

Auch im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des Semibullvalens 107 findet man zwei Signale für C^1 und C^5 ($\delta = 58.78$ ppm und $\delta = 64.17$ ppm). Wieder ist durch die Störung des Gleichgewichts das Signal der C-Atome 2,4,6 und 8 aufgespalten (83.81 ppm und 95.23 ppm). Das Semibullvalen 61 (s. Tab. 17) zeigt ein Signal dieser C-Atome bei $\delta = 89.59$ ppm).

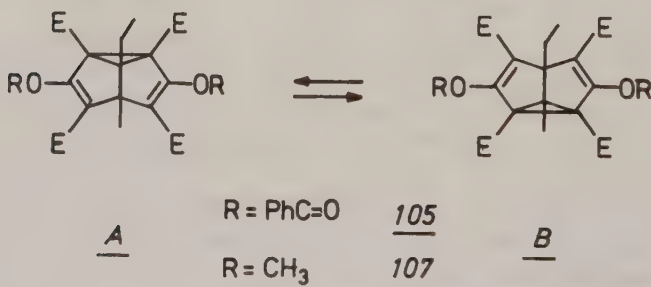
Tieftemperatur- $^{13}\text{C-NMR}$ -Experimente mit 105 und 107 zeigen, daß die Aufspaltung des Signals der C-Atome 2,4,6 und 8 mit sinkender Temperatur zunimmt (s. Tab. 31).

Tabelle 31: Aufspaltung $\Delta\delta$ (ppm) der ^{13}C -NMR-Signale der C-Atome 2,4,6 und 8 von 105 und 107 in Abhängigkeit von der Temperatur T (K)

Verb. \ T	306	273	252	243
<u>105</u>	12.39	15.45	17.05	19.20
<u>107</u>	11.42	17.29	18.24	

Während die Aufspaltung im Falle von 105 bei Raumtemperatur 12.39 ppm beträgt, ist sie bei 243 K bereits auf 19.20 ppm angestiegen. Bei 107 findet man bei Raumtemperatur eine Aufspaltung von 11.42 ppm, bei 252 K eine von 18.24 ppm.

3.3. Auswertung der Ergebnisse; Zusammenfassung



Aus der durch die Störung des A/B-Gleichgewichts verursachten Aufspaltung der ^{13}C -NMR-Signale der C-Atome 2,4,6 und 8 läßt sich analog

wie bei der Saunders-Methode nach der Gleichung (d) ein Wert für die

$$K = \frac{\Delta + \delta}{\Delta - \delta} \quad (d)$$

δ = durch die Störung bewirkte Aufspaltung

Δ = Verschiebungsdifferenz der Signale in
der lokalisierten Struktur

Gleichgewichtskonstante K berechnen. Über diese Gleichgewichtskonstante K kann einmal nach der Gleichung (e)

$$A = \frac{1}{K + 1} \quad (e)$$

eine Aussage über das prozentuale Verhältnis der Isomeren A und B gemacht werden (keine Strukturzuordnung), zum anderen kann nach der Formel (f)

$$\Delta G = - RT \ln K \quad (f)$$

der Energieunterschied zwischen den Isomeren A und B berechnet werden.

Im Falle von 105 wurde zur Ermittlung der Verschiebungsdifferenz für die lokalisierten Strukturen von den Werten für $C^{2/4/6/8}$ des Tetracyclus 44 ($\delta = 49.93$ ppm, (s. Tab. 9)) und $C^{2/6}$ des Dienoldibenzoats 59 ($\delta = 125.31$ ppm, (s. Tab. 16)) ausgegangen. Daraus ergibt sich eine Verschiebungsdifferenz von $\Delta = 75.48$ ppm. Die durch die Störung in 105 verursachte Aufspaltung der Signale von $C^{2/4/6/8}$ (Raumtemperatur) beträgt $\delta = 12.39$ ppm (s. Tab. 31). Daraus folgt nach den Gleichungen d) - f):

$$K = 1.39$$

$$A = 0.42, \text{ d. h. } 42 \%$$

$$B = 0.58, \text{ d. h. } 58 \%$$

$$\Delta G = - 0.20 \text{ kcal/mol}$$

Im Fall von 107 wurde zur Ermittlung der Verschiebungsdifferenz für die lokalisierten Strukturen von den Werten für $C^{2/4/6/8}$ des Tetracyclus 44 ($\delta = 49.93$ ppm, (s. Tab. 9) und $C^{2/6}$ des Dienoldimethylethers 60 ($\delta = 113.09$ ppm, (s. Tab. 16)) ausgegangen. Daraus ergibt sich eine Verschiebungsdifferenz von $\Delta = 63.16$ ppm. Die durch die Störung in 107 verursachte Aufspaltung der Signale von $C^{2/4/6/8}$ (Raumtemperatur) beträgt $\delta = 11.42$ ppm (s. Tab. 31). Daraus folgt nach den Gleichungen d) - f):

$$K = 1.44$$

$$A = 0.41, \text{ d. h. } 41 \%$$

$$B = 0.59, \text{ d. h. } 59 \%$$

$$\Delta G = - 0.22 \text{ kcal/mol}$$

Die angewendete "Methyl"-Methode ist also geeignet, Doppelminima mit sehr kleinen Energieschwellen nachzuweisen. Da die Einführung von Deuterium sehr aufwendig ist, bietet sich nach den vorgestellten Resultaten die Einführung einer Methylgruppe als vorteilhafte Alternative an.

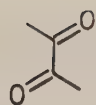
4. Versuche zur Synthese von Tetraazasemibullvalenen und Tetrazocinen

Die Vorhersage, daß donor-acceptor-substituierte Semibullvalene einen bishomoaromatischen Grundzustand besitzen sollen, wurde bisher nicht bestätigt. Die freie Aktivierungsenergie der Umlagerung des 1,5-Dimethyl-3,7-diacetoxycyclo(3.3.0.0^{2,8})octa-3,6-dien-2,4,6,8-tetracarbonsäure-tetramethylesters (51) liegt in der gleichen Größenordnung wie die des unsubstituierten Semibullvalens. Durch die in Kapitel 3 vorgestellte Variante der Saunders'schen Störungsmethode wurde nachgewiesen, daß sowohl der 1,5-Dimethyl-3,7-dibenzoyloxytricyclo(3.3.0.0^{2,8})octa-3,6-dien-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester (52) als auch das entsprechende 3,7-Dimethoxysemibullvalen 61 valenzisomere Systeme sind und also keinen bishomoaromatischen Grundzustand besitzen. Auch andere donor-acceptor-substituierte Semibullvalene¹⁰⁹⁻¹¹²), deren Synthesen während der Anfertigung dieser Arbeit publiziert wurden, haben "normale" Strukturen. Selbst bei einem 2,6-Diazasemibullvalen¹¹³) wurde nur eine schnelle Cope-Umlagerung beobachtet.

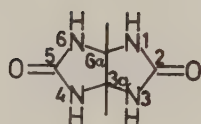
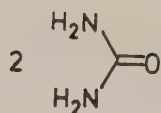
Wegen der relativ kleinen N-N-Bindungsenergie (38 kcal/mol) sollten aber 1,5-Dialkyl-2,4,6,8-tetraazasemibullvalene zu den besten Modellen für bishomoaromatische Semibullvalen-Derivate gehören.

4.1 Syntheseplanung

Glycolurile¹¹⁴⁻¹¹⁶), speziell das 3a,6a-Dimethylglycoluril¹¹⁴) (108) entsprechen nach Struktur und Herstellungsverfahren (Kondensation von Diacetyl mit Harnstoff), dem für die Synthese der Semibullvalentetracarbonsäureester 51, 52, 53, 54, 61 und 93 eingesetzten 1,5-Dimethyl-3,7-dioxobicyclo(3,3,0)octan-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester (26). Ausgehend von 108 stehen ähnliche Wege zu einem Tetraazasemibullvalen 112 offen, wie sie bei den carbocyclischen Verbindungen beschrieben wurden. Durch Umsetzung von 108 mit zwei Äquivalenten Base und anschließender Oxidation müßte der Tricyclus 109 zugänglich sein, der dann durch Alkylierung in 112 übergeführt werden könnte. - Der

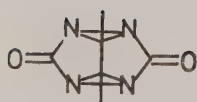


+



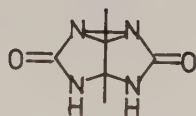
108

1) 4 IB
2) [Ox]



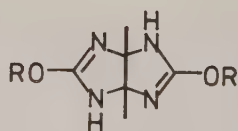
110

1) 2 3
2) [Ox]



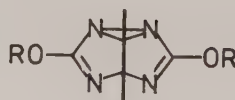
109

1) R⁺ X⁻
2) IB



111

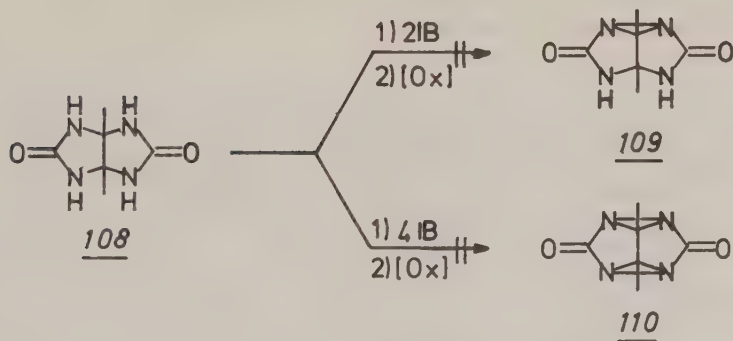
1) 2e⁻
2) R⁺ X⁻



112

Tetracyclus 110 entspricht dem Fiscellandion 44 und sollte nach der gleichen Methode zugänglich sein. Wie die Semibullvalene 51, 52, 53 und 54 sollte 112 durch Reduktion von 110 zu erhalten sein. - 111 ist ein Analogon der zur Semibullvalen-Synthese eingesetzten 2,6-Diene 50, 59, 60 und 87. Durch Oxidation des Dianions von 111 sollte man ebenfalls zu 112 gelangen.

4.2. Versuche zur Synthese des Tricyclus 109 bzw. des Tetracyclus 110



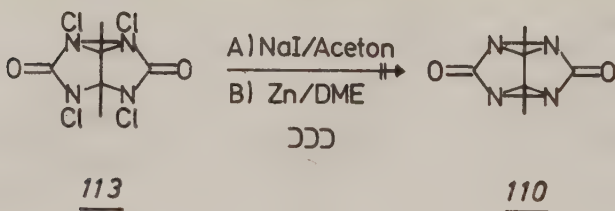
Entsprechend der Synthese des Fiscellandions 44 sollte über das Di- bzw. Tetraanion des 3a,6a-Dimethylglycolurils (108) durch Oxidation der Tricyclus 109 bzw. der Tetracyclus 110 hergestellt werden. Folgende Methoden wurden angewendet:

- 1) NaH/I₂/THF
- 2) KOH/I₂/H₂O
- 3) KOH/DMSO/I₂ bzw. CuCl₂
- 4) t-BuOK/I₂ bzw. CuCl₂/DMSO
- 5) n-BuLi/I₂
- 6) t-BuOC1/t-BuOK/CH₂Cl₂

In keinem der Fälle konnte jedoch eine Reaktion von 108 beobachtet werden, möglicherweise weil alle Glycolurile extrem schwer löslich sind, sogar in stark polaren Solventien wie Dimethylsulfoxid.

4.2.1. Versuche zur Entchlorierung des 3a,6a-Dimethyl-N,N',N'',N'''-tetrachloroglycolurils 113

Aus 3a,6a-Dimethylglycoluril (108) läßt sich durch Umsetzung mit Natriumhypochlorit nach einer Patentvorschrift¹¹⁷⁾ die Tetrachlorverbindung 113 gewinnen. Die Abspaltung von zwei Moläquivalenten Chlor müßte den Tetracyclus 110 liefern.

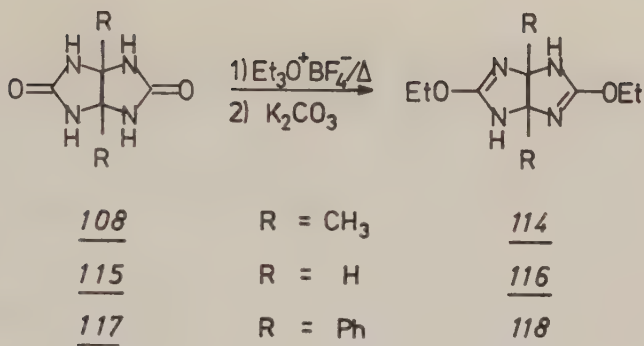


Weder die Umsetzung von 113 mit Natriumiodid in Aceton⁹⁰⁾ (A) noch die mit Zinkstaub in Dimethoxyethan im Ultraschallbad (B) führte jedoch zu 110. Neben 113 konnte nur 108 isoliert werden.

4.3. Reaktionen von Glycolurilen

4.3.1. Alkylierung

Für das 3a,6a-H-Glycoluril 115¹¹⁴⁾ ist die Alkylierung (Zusammenschmelzen mit Triäthylxoniumtetrafluoroborat und anschließende Deprotonierung) zum Bisiminoether 116 beschrieben¹¹⁸⁾. Die Deprotonierung mit den in der Literatur angegebenen Basen (z. B. LiAlH_4 , NaOH , PhCH_2NH_2 , EtONa) war jedoch nicht reproduzierbar. Die besten Ergebnisse werden mit einer 50proz. Pottaschelösung erzielt. Analog lassen sich 3a,6a-Dimethyl-



glycoluril 108¹¹⁵⁾ und 3a,6a-Diphenylglycoluril 117¹¹⁶⁾ zu den Bisiminoethern 114 und 118 umsetzen. Man isoliert farblose Festkörper (Ausbeute 20 - 30 %), deren spektroskopische Daten in Tabelle 32 zusammengefaßt sind.

Tabelle 32: Spektroskopische Daten von 114 und 118

	<u>114</u>	<u>118</u>
¹ H-NMR (CDCl ₃) δ(ppm)	1.26 (t, J=7Hz; 6H, OCH ₂ CH ₃) 1.40 (s; 6H, CH ₃) 4.13 (q; J=6Hz; 4H, OCH ₂ CH ₃) 5.16 (s, breit; 2H, NH)	(+d ₆ -DMSO) 1.43 (t, J=6Hz; 6H, OCH ₂ CH ₃) 4.43 (q, J=8Hz; 4H, OCH ₂ CH ₃) 7.00 (s, breit; 10H, Ph)
¹³ C-NMR (CDCl ₃) δ(ppm)	14.39 (q; CH ₃) 22.35 (q; OCH ₂ CH ₃) 65.66 (t; OCH ₂ CH ₃) 87.75 (s; C ^{3a/6a}) 163.93 (s; C ^{2/5})	
IR(KBr) ν̄(cm ⁻¹)	3100, 1620	3400, 3050, 1620
UV-Vis(CH ₃ CN) λ _{max} (nm(1gε))	210(sh, 3.25)	210(4.15) 254(4.33) 260(4.32) 266(4.17)

Die ^1H -NMR-Spektren von 114 und 118 zeigen die Protonensignale im erwarteten Intensitätsverhältnis. - In den IR-Spektren findet man NH- und C=N-Banden. - Im ^{13}C -NMR-Spektrum von 114 findet man fünf Signale entsprechend fünf unterschiedlichen C-Atomen. Im Vergleich zu den carbocyclischen 2,6-Dienen 50 (s. Tab. 10), 59, 60 (s. Tab. 16) und 87 (s. Tab. 25) ist das Signal der C-Atome 3a und 6a ($\delta = 87.75$ ppm) infolge der benachbarten N-Atome um ca. 30 ppm zu tieferem Feld verschoben. Auch das Signal der C-Atome 2 und 5 erscheint bei tieferem Feld. - 114 zeigt ein längstwelliges Absorptionsmaximum bei 210 nm. Im Elektronenspektrum von 118 treten zusätzliche Absorptionsmaxima auf, die auf symmetrieverbotene Übergänge des Benzolchromophors (α -Bande) zurückzuführen sind.

Aus Vergleichsgründen wurde auch der Bisiminoether 116, wie in der Literatur beschrieben, hergestellt. Die spektroskopischen Daten von 116 stimmen mit den Literaturangaben überein. Die angegebene Ausbeute konnte jedoch nicht erreicht werden (statt 70 % nur 25 %).

Obwohl die Bisiminoether 114, 116 und 118 wertvolle Ausgangsverbindungen für die weitere Synthese darstellen, war das Ergebnis wegen der schlechten Ausbeuten unbefriedigend. Neben unidentifizierten höheralkylierten Produkten wurde als Verunreinigung stets das monoalkylierte Produkt 119 gefunden (spektroskopische Daten s. Tab. 33), das im Falle der Alkylierung von 108 neben dem Bisiminoether 114 spektroskopisch (^1H -NMR, IR, MS) identifiziert wurde (Ausbeute 15 %).

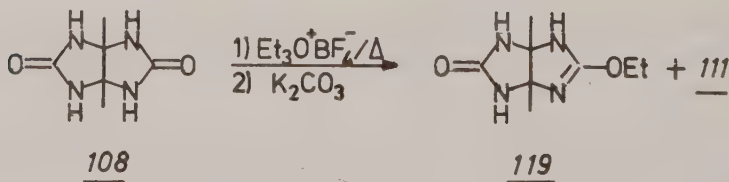


Tabelle 33: Spektroskopische Daten von 114

$^1\text{H-NMR}(\text{d}_6\text{-DMSO})$ δ (ppm)	m/e	IR(KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$
1.26 (t, J=6Hz; 3H, OCH_2CH_3)	198 (M^+ , 43 %)	3300
1.30	170 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$, 14 %)	1720
1.33 (s; 6H, CH_3)	156 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CNH}$, 20 %)	1610
4.03 (q, J=8Hz; 2H, OCH_2CH_3)	42 (CH_3CNH^+ , 100 %)	

4.3.2. Umsetzung von 114 mit Pyrolidin

Iminoether lassen sich mit Aminen zu den entsprechenden Amidinen^{119,120} umsetzen. Beim Erhitzen des Bisiminoethers 114 in Chloroform mit einem Überschuß von Pyrolidin entsteht in 47 % Ausbeute das stark hygroskopische 3,7-Pyrolidino-imidazoimidazol 120 (spektroskopische Daten s. Tab. 34).

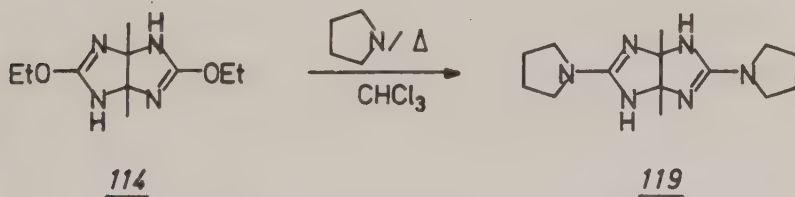
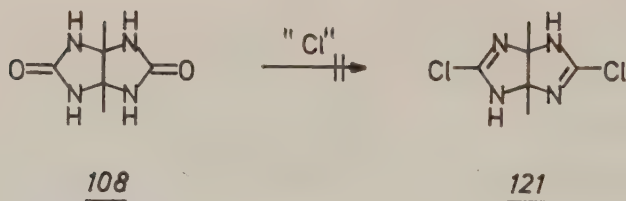


Tabelle 34: Spektroskopische Daten von 120

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3/\text{d}_6\text{-DMSO})$ δ (ppm)	IR(KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$	m/e
1.53 (s; 6H, CH_3)	3400	276 (M^+ , 21 %)
1.93 (m; 8H, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}$)	1650	261 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 57 %)
3.40 (m; 8H, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}$)	1600	206 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8\text{N}$, 5 %)
6.76 (s, breit; 2H, NH)		179 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8\text{N-CN}$, 100 %)

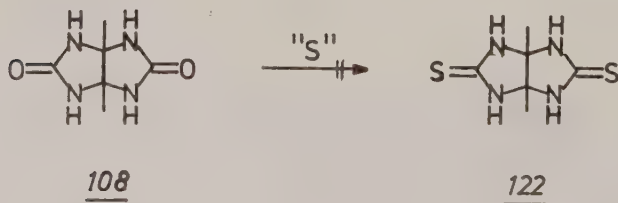
4.3.3. Versuche zur Synthese eines Bisimidochlorids aus 108



Ein Bisiminochlorid 121 wäre eine ideale Ausgangsverbindung für zahlreiche weitere Bisiminoether. Damit wäre auch ein besserer Zugang zu den Bisiminoethern 114, 116 und 118 gegeben, deren Synthese durch Alkylierung schwierig ist.

Trotz zahlreicher Versuche mit allen bekannten Chlorierungsmitteln¹²¹⁾, konnte 121 nicht erhalten werden. Entweder fand überhaupt keine Umsetzung statt (ClSO_3H , SOCl_2) oder es konnten nur Zersetzungsprodukte isoliert werden (POCl_3 , $\text{POCl}_3/\text{PCl}_5$, $\text{CCl}_4/\text{PPh}_3$).

4.3.4. Versuche zur Schwefelung des 3a,6a-Dimethylglycolurils 108

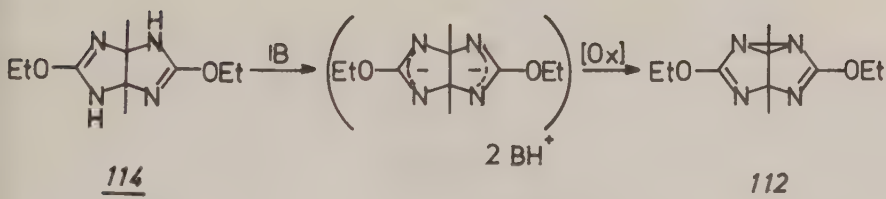


Ein Dithioglycoluril 122 erschien für Alkylierungen als besonders günstig, da man weniger Nebenprodukte (N-Alkylierung) erwarten durfte.

Alle üblichen Schwefelungsverfahren⁸⁷⁾ blieben jedoch ohne Erfolg. In jedem Fall wurde 108 quantitativ zurückgewonnen. - Auch die Kondensation von zwei Äquivalenten Thioharnstoff mit Diacetyl trat nicht ein.

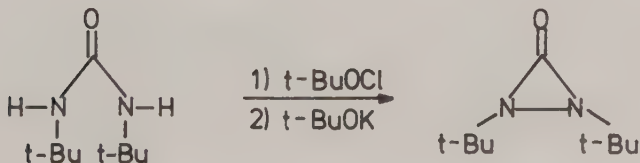
4.4. Versuche zur Synthese von Semibullvalenen ausgehend von 114, 116 und 118

4.4.1. Oxidation von 114



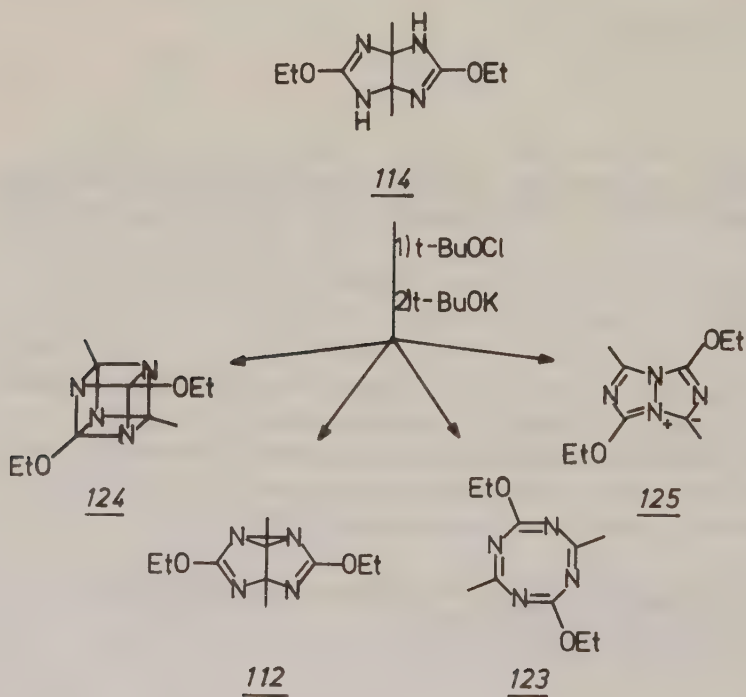
Zur Deprotonierung von 114 wurden Lithiumdiisopropylamid und Natriumhydrid eingesetzt. In keinem Fall war eine Reaktion zu beobachten. Selbst beim Erhitzen des Reaktionsgemisches und anschließender Oxidation mit Iod und Kupfer(II)chlorid fand keine Umsetzung zu 112 statt. Neben 114 konnten nur teerige Zersetzungsprodukte isoliert werden.

4.4.2. Umsetzung von 114, 116 und 118 mit tert.-Butyl-hypochlorit und Kalium-tert.-butylalkoholat



N,N'-Di-tert.-butylharnstoff reagiert mit tert.-Butylhypochlorit und Kalium-tert.-butylalkoholat zum Di-tert.-butyldiaziridon¹²²). Wie bei der Synthese eines Tetraazasemibullvalens (z. B. 112) erwünscht, wird hier eine NN-Einfachbindung geschlossen.

4.4.2.1. Umsetzung von 114



Versetzt man des Bisiminoether 114 mit tert.-Butylhypochlorit und dann mit Kalium-tert.-butylalkoholat, so resultiert eine Verbindung (Ausbeute 50 %; spektroskopische Daten s. Tab. 35), die nach Elementaranalyse und Massenspektrum die Summenformel $C_{10}H_{16}N_4O_2$ besitzt.

Aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$ kann man eine hohe Symmetrie des Moleküls ableiten, die mit den Strukturen 112, 123, 124 und 125 in Einklang zu bringen ist. Die C-Methylprotonensignale sind gegenüber denen von 114 (s. Tab. 32) stark tieffeldverschoben ($\delta = 2.11$ ppm). Daraus ist zu schließen, daß die Methylgruppen nicht mehr an sp^3 -hybridisierten C-Atomen, wie in 114, sitzen, - Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt neben den Signalen für Methyl- und Ethoxygruppen keine weiteren Signale für sp^3 -hybridisierte C-Atome. Die beiden Singulets bei tiefem Feld (160.29 ppm und 173.40 ppm) sind sp^2 -hybridisierten C-Atomen zuzuordnen. Im Vergleich dazu absorbieren die $\text{C}^{2/5}$ -Atome in 114 bei $\delta = 163.93$ ppm (vgl. Tab. 32) und im Spektrum von 1,2-Diazacyclo-octatetraen ¹²³⁾ erscheint das Signal des C^3 -Atoms bei 146.5 ppm. - Das ^{14}N -NMR-Spektrum zeigt nur eine Sorte von N-Atomen. - Im

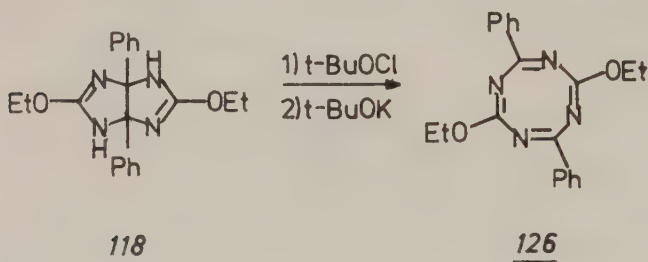


IR-Spektrum findet man zwei Banden bei 1648 und 1625 cm^{-1} , die man in Übereinstimmung mit dem gefundenen ^{13}C -NMR-Spektrum zwei unterschiedlich substituierten CN-Doppelbindungen zuordnen kann.

Aufgrund dieser spektroskopischen Daten, die nur sp^2 -hybridisierte Gerüst-C-Atome sowie einen Typ von Vinyl- CH_3 -Gruppen und N-Atomen erkennen lassen, kann es sich bei der erhaltenen Verbindung nicht um das Tetraazasemibullvalen 112, um die Strukturen 124 und 125 oder um Bicyclo-octatrienderivate handeln. Es muß somit das 2,6-Diethoxy-4,8-dimethyl-1,3,5,7-tetrazocin (123) vorliegen.

4.4.2.2. Umsetzung von 118

Wie 123 läßt sich 2,6-Diethoxy-4,8-diphenyl-1,3,5,7-tetrazocin 126 aus dem Bisiminoether 118 herstellen (Ausbeute 65 %).



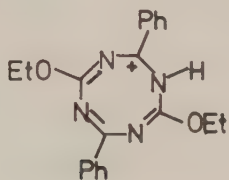
Die spektroskopischen Daten von 126 (s. Tab. 36) sprechen wieder eindeutig für die Tetrazocin-Struktur. Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man außer den Signalen der Ethoxy- und Phenylgruppen nur zwei Singulets, deren Lage auf sp^2 -hybridisierte C-Atome schließen läßt. - Im Elektrenenspektrum erscheint das längstwellige Maximum bei 248 nm; in konzentrierter Schwefelsäure dagegen ist die längstwellige Bande bathochrom

Tabelle 36: Spektroskopische Daten von 126

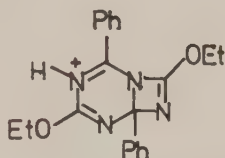
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm)	$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm)	
1.46 (t, $J=7\text{Hz}$; 6H, OCH_2CH_3)	14.26 (q; OCH_2CH_3)	
4.42 (q, $J=7\text{Hz}$; 4H, OCH_2CH_3)	64.90 (t; OCH_2CH_3)	
7.27	162.70 ($\text{C}^{4/8}$)	
7.70 (mc; 10H, Ph)	168.60 ($\text{C}^{2/6}$)	
IR(KBr) ν (cm^{-1})	128.09, 129.03, 132.73	
	(d; Ph); 133.73 (s; Ph)	
1640 1620 1570	UV-Vis λ_{max} (nm(1gε))	
	(CH_3CN)	(H_2SO_4)
	248 (4.39)	358 (4.26)

nach 358 nm verschoben.

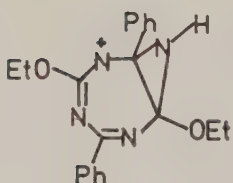
Unter der Annahme einer Monoprotonierung können für das gebildete Salz folgende Strukturen formuliert werden:



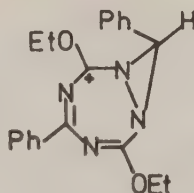
127a



127b

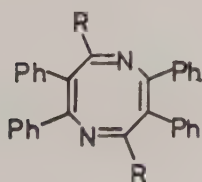


127c

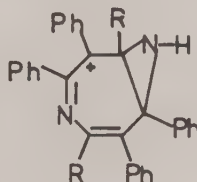


127d

Bleibt der Achtring bei der Protonierung erhalten, so resultiert das Hepta-Cyanin-System 127a, für das man aber eigentlich eine stärkere als die beobachtete positive Halochromie erwarten sollte. - Unter dem Einfluß der Säure könnte sich jedoch auch der Bicyclus 127b bilden (vgl. dazu Kap. 4.6.4.), dessen kürzerer Chromophor eher mit dem gefundenen Absorptionsmaximum zu vereinbaren ist. - 127c und 127d entsprechen in ihrer Struktur den bei der Protonierung der 1,5-Diazocine 128a,b¹²⁴⁾



128a
128b



R = Ph
R = p-Cl-Ph

129a
129b

($\lambda_{\max} = 258 \text{ nm}$ und 247 nm) beschriebenen Salzen 129a,b ($\lambda_{\max} = 618$ und 525 nm), bei denen der beobachtete bathochrome Shift jedoch wesentlich stärker ist. Das kationische System in 127c ist aber energetisch sehr ungünstig (positive Partialladungen auf den N-Atomen); 127d enthält die energiereiche NN-Bindung.

4.4.2.3. Röntgenstrukturanalyse * von 126

Die Elementarzelle von 126 gehört dem orthorhombischen System an.

Gitterkonstanten

Raumgruppe $P2_12_12$

$$a = 18.177 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90^\circ$$

$$b = 17.303 \text{ \AA}$$

$$\beta = 90^\circ$$

$$c = 5.990 \text{ \AA}$$

$$\gamma = 90^\circ$$

Die Elementarzelle enthält 2×2 Moleküle. Jedes der voneinander unabhängigen Moleküle sitzt auf einem der in der Gruppe $P2_12_12$ vorhandenen C_2 -Achsen. Durch diese besondere Lage war die Lösung der Struktur überaus schwierig. Sie wurde nach vielen Versuchen mit dem Programm MULTAN erreicht. Die Ortsparameter der Atome sind in Tabelle 3 (s. Anhang) wiedergegeben. Die Nummerierung der Atome ist aus Abbildung 18 zu entnehmen. Die Strukturverfeinerung erfolgte bis zu einem R-Wert von 9.3 %.

Aus Abbildung 17 sind die Bindungslängen in 126 zu entnehmen. Der Achtring weist eine starke Alternanz der Bindungslängen auf ($1.275 \text{ \AA}$ bzw. $1.283 \text{ \AA}$ und $1.389 \text{ \AA}$ bzw. $1.414 \text{ \AA}$). Wie aus dem Stereo-Raumbild (s. Abb. 19) zu entnehmen ist, sind sowohl die Ethoxygruppen an $C^{2/6}$ als auch die Phenylgruppen an $C^{4/8}$ so zum Achtring gedreht, daß sie mit den CN-Doppelbindungen optimal konjugieren können. Der Achtring selbst liegt, wie auch das Cyclooctatetraen, in der Wannenform vor.

Berechnungen²⁶⁾, die ergeben haben, daß ein Tetrazocin planar sein sollte, stehen im Widerspruch zu der für 126 gefundenen Struktur. Möglicherweise dominieren Kristallfeldeffekte, die zur Wannenform führen.

* Prof. Nöth; H.-U. Wagner

Abbildung 17: Bindungslängen in 126

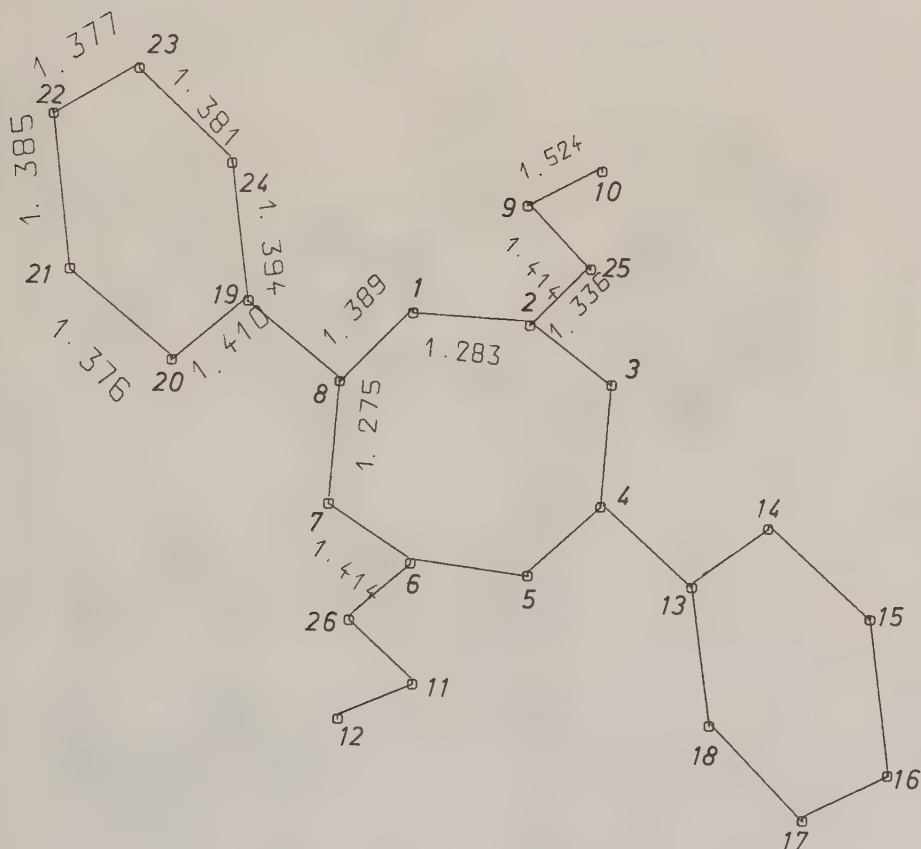


Abbildung 18: ORTEP-Darstellung von 126

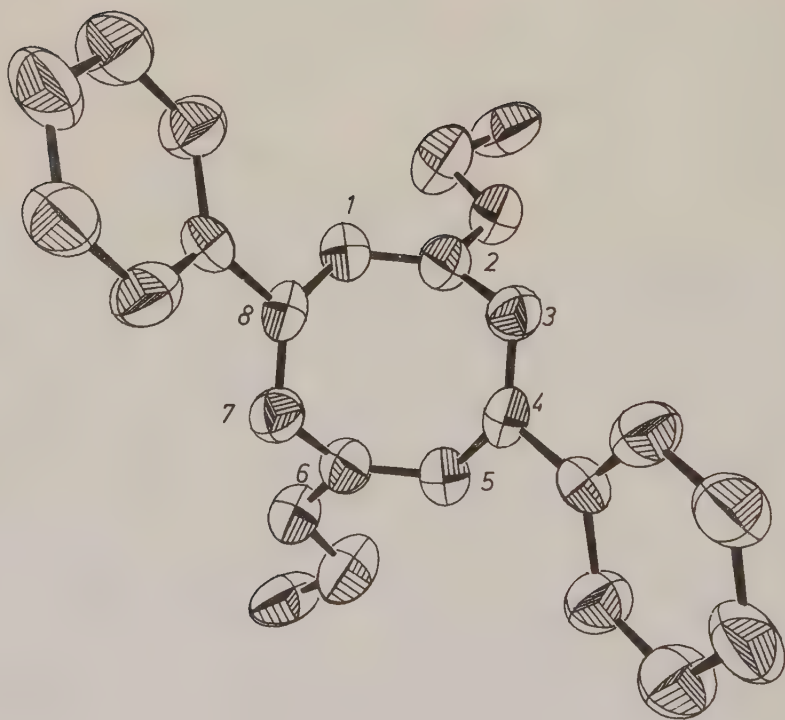
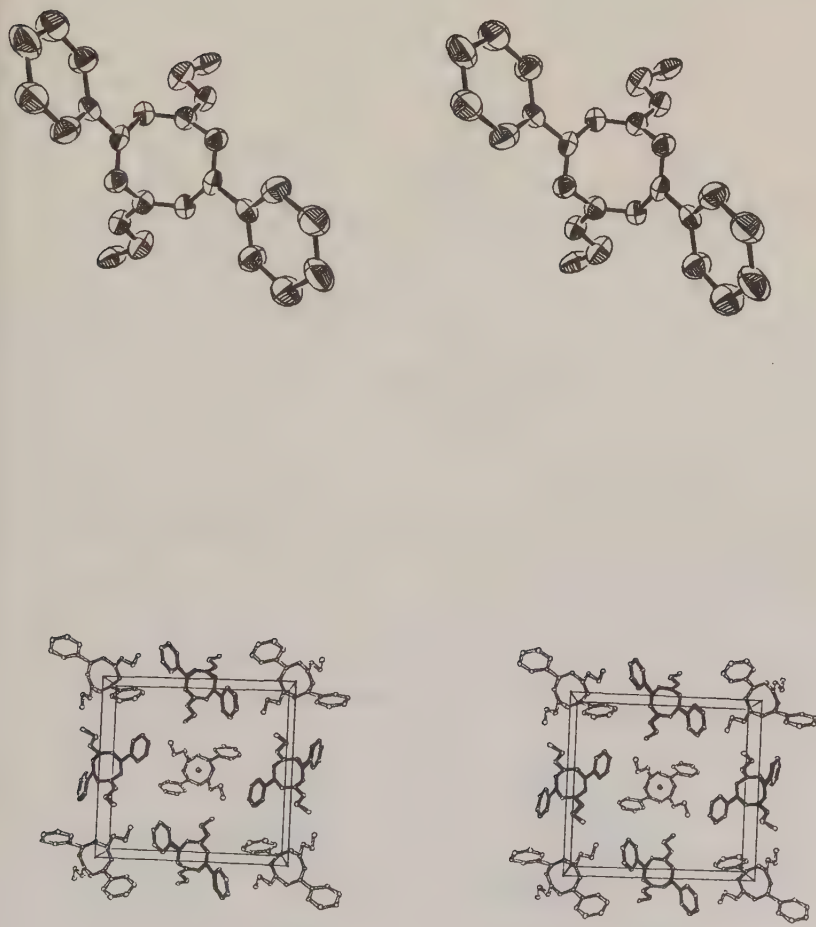


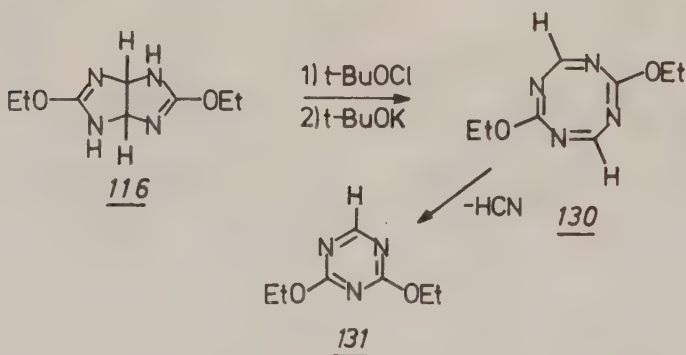
Abbildung 19: ORTEP-Stereo-Darstellung von 126 und Stereo-Darstellung der Zelle



Darüber hinaus können Substituenteneffekte (Donoren verändern das Elektronensystem im Achtring) die Wannenform gegenüber der planaren Struktur begünstigen.

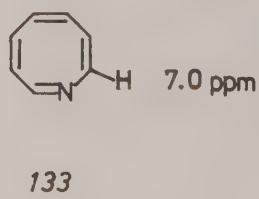
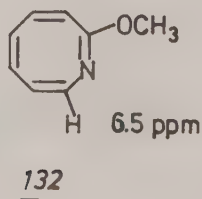
123 und 126 sind die ersten Tetraazacyclooctatetraene. Bei Versuchen zur Herstellung derartiger Verbindungen sind bisher immer Tetrazapentolene erhalten worden¹²⁵⁾.

4.4.2.4. Umsetzung von 116



Versetzt man den Bisiminoether 116 mit tert.-Butylhypochlorit und dann mit Kalium-tert.-butylalkoholat, so isoliert man ein schwach gelbes Öl, das sich mit der Zeit rot verfärbt.

Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts (s. Tab. 37) zeigt neben den Signalen der Ethoxygruppen bei 7.72 ppm ein Singulett, das den zwei am Achtring sitzenden Protonen zugeordnet werden kann. Im 2-Methoxyazocin 132¹²⁶⁾ und im Azocin 133¹²⁷⁾ erscheinen vergleichbare Protonensignale



bei 6.54 ppm und 7.00 ppm. Die Nachbarschaft eines zweiten N-Atoms in 130 bewirkt erwartungsgemäß eine Tieffeldverschiebung. - Das IR-Spektrum weist in dem Bereich eine C=N-Bande auf, in dem sie auch bei den Tetrazocinen 123 und 126 zu beobachten ist.

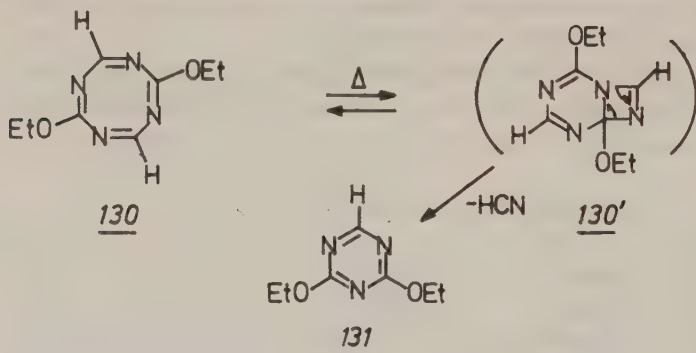
Beim Versuch, 130 durch Destillation zu reinigen, sublimiert ein farbloser Festkörper in die Vorlage, bei dem es sich nach seinen spektroskopischen Daten (s. Tab. 37) um das s-Triazin 131 handelt.

Tabelle 37: Spektroskopische Daten von 130 und 131

	$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ (ppm)	IR(KBr) (cm^{-1})	m/e
<u>130</u>	1.37 (t, J=7Hz; 6H OCH ₂ CH ₃) 4.25 (q, J=8Hz; 4H, OCH ₂ CH ₃) 7.62 (s; 2H, N=CH)	1630	
<u>131</u>	1.41 (t, J=7Hz; 6H OCH ₂ CH ₃) 4.43 (q, J=8Hz; 4H, OCH ₂ CH ₃) 8.50 (s; 1H, Aromat)	1580	169 (M^+ , 50 %) 125 ($\text{M}^+ - \text{HN}=\text{C}=\text{OH}^+$, 100 %, $m^* = 92.45$) 97 (125-C ₂ H ₄ , 80 %) 70 (97-HCN, 20 %) $m^* = 50.51$)

131 zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben den Signalen der Ethoxygruppen, die gegenüber 130 leicht zu tieferem Feld verschoben sind, ein Singulett bei $\delta = 8.50$ ppm (1H). - Im IR-Spektrum fehlt die in dem von 130 beobachtete C=N-Bande; dafür erscheint eine Bande im für konjugierte C=N-Bindungen charakteristischen Bereich (1580 cm^{-1}). - Das Massenspektrum zeigt bei m/e = 169 den Molekülpeak von 131 sowie für s-Triazine zu erwartende Fragmentierungen.

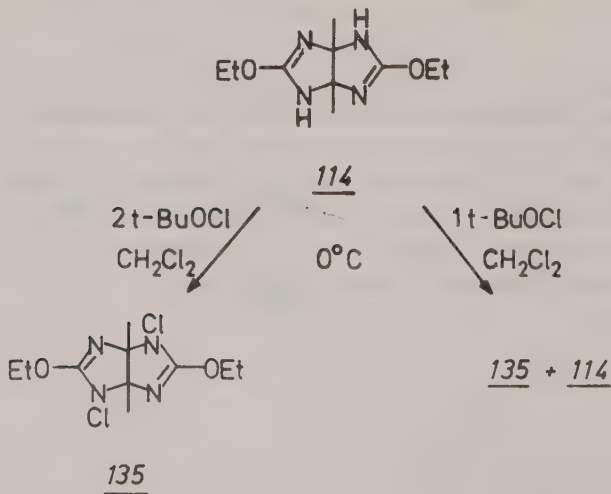
Die Bildung von 131 kann über die bicyclische Struktur 130' durch Abspaltung von Blausäure erklärt werden.



4.4.2.5. Synthese und Umsetzungen des N,N'-Dichlor-2,5-diethoxy-3a,6a-dimethyltetrahydroimidazo(4,5d)-imidazols (135)

Da bei der Bildung der Tetrazocine ausgehend von 114 und 118 möglicherweise die Temperatur (Umlagerung von Semibullvalen in Cyclooctatetraen) eine Rolle spielt, sollte untersucht werden, ob eine Entchlorierung des Monochlorbisiminoethers 134 bzw. des Dichlorbisiminoethers 135 bei tiefen Temperaturen doch zu einem Tetraazasemibullvalen 112 führt.

Versetzt man 114 bei 0°C mit zwei Äquivalenten tert.-Butylhypochlorit,

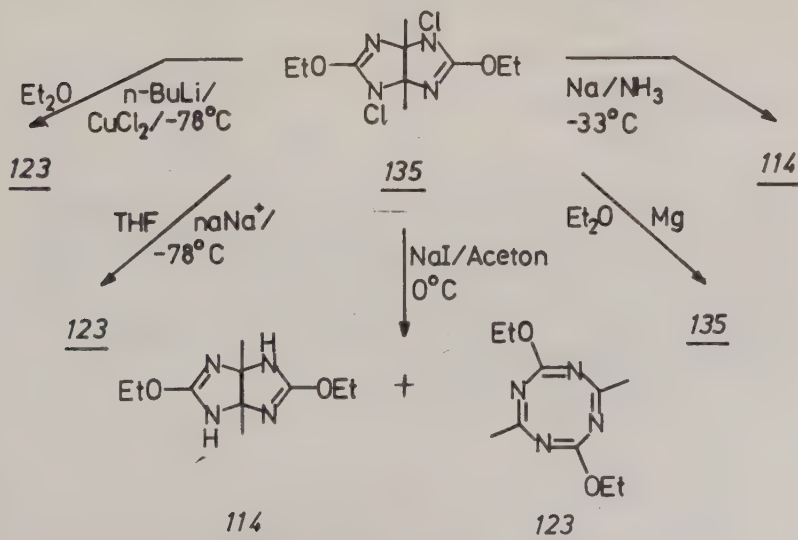


so erhält man den Dichlorbisiminoether 135 (Ausbeute 78 %; spektroskopische Daten s. Tab. 38). Die Umsetzung mit nur einem Äquivalent tert.-Butylhypochlorit führt dagegen nicht zum Monochlorbisiminoether 134, sondern zu einem Gemisch aus 135 und nicht umgesetztem 114. Auch der Versuch, 134 durch Reaktion von gleichen Teilen 114 mit 135 herzustellen, blieb ohne Erfolg.

Tabelle 38: Spektroskopische Daten von 135

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm)	IR(KBr) ν (cm^{-1})	m/e
1.33 (t, J=7Hz; 6H, OCH_2CH_3) 1.43 (s; 6H, CH_3) 4.30 (q, J=8Hz; 4H, OCH_2CH_3)	1640	296, 295, 294 (M^+ , 2 Cl, 50 %) 259 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 10 %) 224 ($\text{M}^+ - \text{Cl}_2$, 50 %) 42 (CH_3CNH^+ , 100 %)

Läßt man 135 mit Natriumiodid in Aceton reagieren, so isoliert man neben 114 wieder das Tetrazocin 123. - Die Enthalogenerierung von 135 mit

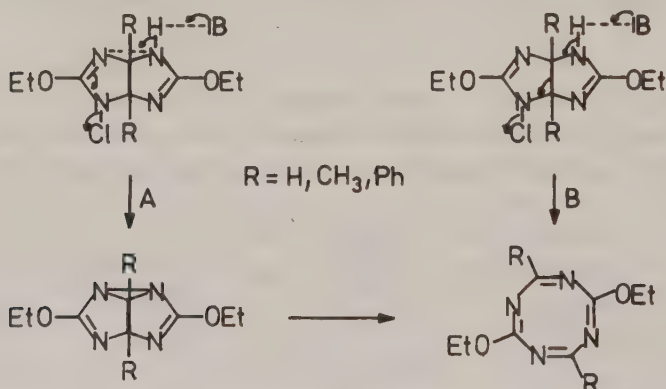


Natriumdihydronaphthylid bei -78°C liefert quantitativ 123. - Auch der Halogen-Metall-Austausch mit Butyllithium und die anschließende Oxidation des Salzes mit Kupfer(II)chlorid führt nur zu 123. - Mit Magnesium reagiert 135 nicht. - Mit Natrium in flüssigem Ammoniak liefert 135 quantitativ den Bisiminoether 114.

Obwohl alle angeführten Reaktionen, einschließlich der Aufarbeitung, bei tiefen Temperaturen durchgeführt wurden, konnte die Bildung des Tetraazasemibullvalens 112 nicht beobachtet werden.

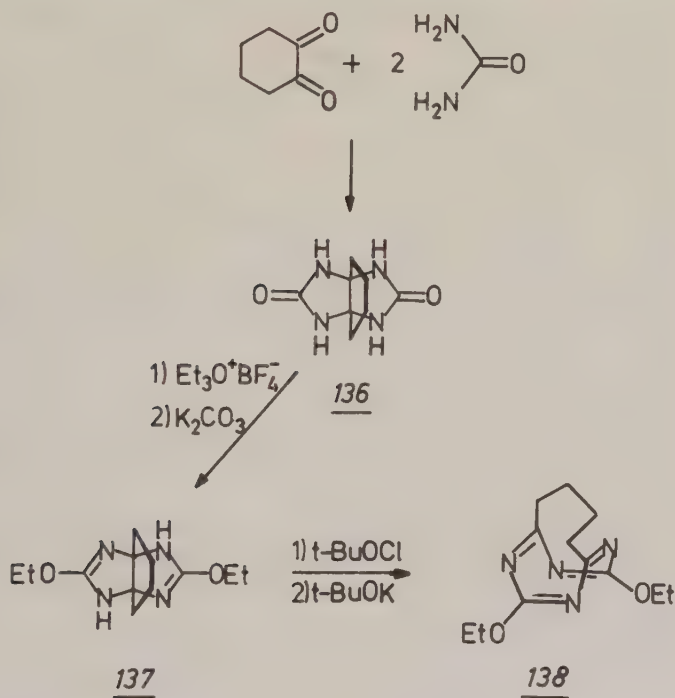
4.5. Synthese von in 3a,6a-Stellung überbrückten Imidazoimidazolen

Die Tetrazocine 123, 126 und 130 können im Prinzip auf zwei Wegen gebildet werden. Ausgehend von den Bisiminoethern 114, 116 und 118 könnte bei der Umsetzung mit tert.-Butylhypochlorit/Kalium-tert.-butylalkoholat



die Abspaltung von Chlorwasserstoff entweder direkt zu den Tetrazocinen führen (Weg B) oder auf Weg A zunächst Tetraazasemibullvalene entstehen und diese sich dann spontan in die Tetrazocine umlagern. Diese Umlagerung könnte möglicherweise dadurch zu verhindern sein, daß man in 3a,6a-Position von 116 einen Ring angliedert und durch diesen "Bügel" die Spaltung der 3a,6a-Bindung erschwert.

Bei der Kondensation von 1,2-Cyclohexandion mit zwei Äquivalenten Harnstoff entsteht in guter Ausbeute das schwerlösliche Glycoluril 136. Seine Alkylierung mit Triäthylxoniumtetrafluorborat und Deprotonierung



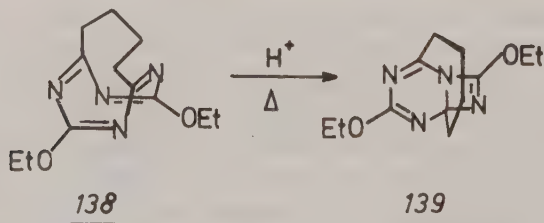
des intermediär gebildeten Salzes mit 50proz. Pottaschelösung liefert den Bisiminoether 137 (Ausbeute 30 %; spektroskopische Daten s. Tab. 39). - Versetzt man 137 mit tert.-Butylhypochlorit und dann mit Kalium-tert.-butylalkoholat, so erhält man das Tetrazocin 138 als farbloses Öl (spektroskopische Daten s. Tab. 40). Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt neben den Signalen der Ethoxyprotonen zwei Multipletts, die den Protonen der Tetramethylen-Brücke zuzuordnen sind. - Im IR-Spektrum von 138 findet man die C=N-Bande im gleichen Bereich wie in den Spektren von 123, 126 und

Tabelle 39: Spektroskopische Daten von 137

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm)	IR(KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	m/e
1.26 (t, $J=7\text{Hz}$; 6H, OCH_2CH_3)	3350	252 (M^+ , 80 %)
1.53	1620	237 (M^+-CH_3 , 10 %)
1.80 (m, breit; 8H, $\{\text{CH}_2\}_4$)		224 ($\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_4$, 40 %)
4.20 (q, $J=8\text{Hz}$; 4H, OCH_2CH_3)		196 ($224-\text{C}_2\text{H}_4$, 20 %)

138. - Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt neben den Signalen der Ethoxygruppe zwei Triplets (28.77 und 39.25 ppm), die den zwei Paaren von C-Atomen der Brücke zuzuordnen sind. Wie in den NMR-Spektren 123 und 126 findet man in dem von 138 im Bereich sp^2 -hybridisierter C-Atome zwei Singulets der verschiedenen substituierten C=N-Bindungen.

Die Überbrückung hatte also nicht den gewünschten Erfolg. Obwohl die Tetramethylen-Brücke eine zusätzliche Spannung verursacht, wird trotzdem das Tetrazocin gebildet. Das Dreiding-Modell zeigt, daß ein wannenförmiges Tetrazocin von einer Tetramethylen-Kette ohne allzu große Winkelspannung überbrückt werden kann. 138 ist eine instabile Verbindung. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum in Deuteriochloroform zeigte zusätzliche Signale, die auch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach einigen Tagen auftreten. Diese zusätzlichen Signale sind auf eine neue Verbindung zurückzuführen, die aus 138 durch säurekatalysierte Umlagerung (Spuren von HCl im CDCl_3) entsteht. Auch beim Erwärmen (z. B. Destillation) lagert sich 138 in eine neue Ver-



bindung um, die nach den spektroskopischen Daten (s. Tab. 41) die bicyclische Struktur 139 besitzt.

Tabelle 40: Spektroskopische Daten von 138

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm)	$^{13}\text{C-NMR}(\text{Dioxan}, \text{CDCl}_3)$ δ (ppm)
1.36 (t, J=8Hz; 6H, OCH_2CH_3)	14.30 (q; OCH_2CH_3)
2.23	28.77
2.40 (m, breit; 8H, $\{\text{CH}_2\}_4$)	39.25 (t; $\{\text{CH}_2\}_4$)
4.20 (q, J=9Hz; 4H, OCH_2CH_3)	64.94 (t; OCH_2CH_3)
m/e	158.47 (s; $\text{C}^{4/8}$)
250 (M^+ , 30 %)	178.83 (s; $\text{C}^{2/8}$)
222 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$, 5 %)	IR (KBr)
	ν (cm^{-1})
	1620

Tabelle 41: Spektroskopische Daten von 139

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm)	$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm)
1.40 (t, J=8Hz; 6H, OCH_2CH_3)	14.27 (q; OCH_2CH_3)
1.83	26.96
2.73 (m, breit; 8H, $\{\text{CH}_2\}_4$)	27.14 (t; $\{\text{CH}_2\}_4$)
4.40 (q, J=9Hz; 4H, OCH_2CH_3)	38.41
m/e	38.50 (t; $\{\text{CH}_2\}_4$)
IR (KBr)	63.97 (t; OCH_2CH_3)
ν (cm^{-1})	171.92 (s; C^8)
250 (M^+) !	181.09
1550	182.94 (s; C^2, C^4)

Das Massenspektrum von 139 zeigt, daß gegenüber 138 keine Änderung des Molekulargewichts eingetreten ist. - Im ^1H -NMR-Spektrum sind die Signale der Ethoxygruppenprotonen leicht tieffeldverschoben. Bemerkenswert ist, daß die zwei Multipletts der C-4-Brücke, verglichen mit denen von 138 (2.23 und 2.40 ppm) aufspalten, d. h., einmal hoch- und einmal tieffeldverschoben sind (1.83 ppm und 2.73 ppm). - Das ^{13}C -NMR-Spektrum von 139 zeigt neben den Signalen der Ethoxygruppen einen doppelten Satz von Signalen der Brücken-C-Atome. Daraus muß man schließen, daß die C-Atome der Brücke an unterschiedlich hybridisierten C-Atomen sitzen. Im Bereich sp^2 -hybridisierter C-Atome erscheinen drei Singulett (bei 138 nur 2), die den in 139 enthaltenen unterschiedlichen C=N-Kohlenstoffen (C^2 , C^4 , C^8) zuzuordnen sind. - Im IR-Spektrum fehlt eine C=N-Bande, wie man sie bei 138 findet.

Die Tetrazocine 123 und 126 zeigten diese Umlagerung nicht. Bedenkt man aber, daß es sich bei 138 um ein gespanntes Brückenkopf-Olefin handelt, wird die spontane Umlagerung zum Bicyclus 139 verständlich.

4.6 Zur Chemie der Tetrazocine

4.6.1. 6-Ethoxy-4,8-dimethyldihydro-1,3,5,7-tetrazocin-2-on

Rührt man eine etherische Lösung von 123 einige Tage lang mit Kieselgel¹²⁸⁾, so resultiert das Monolactam 140 (Ausbeute 20 %, spektroskopische Daten s. Tab. 42).

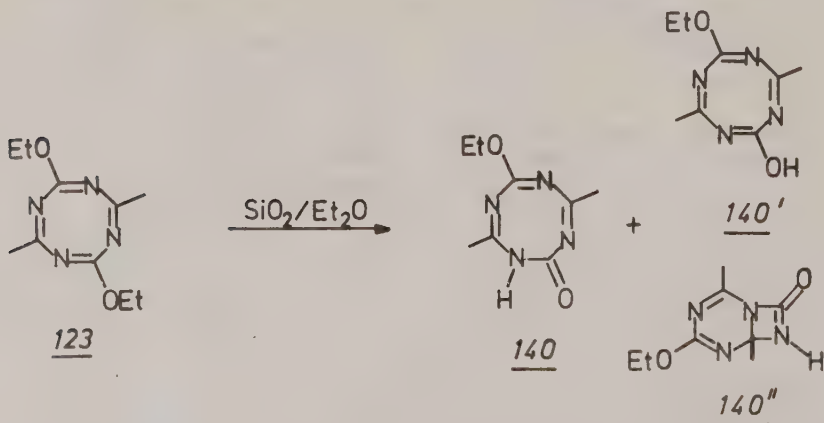
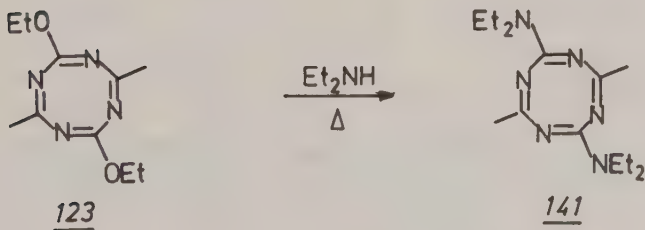


Tabelle 42: Spektroskopische Daten von 140

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm)	m/e
1.43 (t, J=8Hz; 3H, OCH ₂ CH ₃)	196 (M ⁺ , 50 %); 181 (M ⁺ -CH ₃ , 5 %)
2.56	154 (M ⁺ -CH ₃ CNH ⁺ , 40 %)
2.63 (s; 6H, CH ₃)	126 (154-C ₂ H ₄ ; 30 %)
4.43 (q, J=9Hz; 2H, OCH ₂ CH ₃)	110 (181-EtOCN, 100 %)
8.36 (s, breit; 1H, NH)	69 (110-CH ₃ CN, 70 %)
UV-Vis(CH ₃ CN)	m* = 43.3)
$\lambda_{\text{max}}(\text{nm}(\lg \epsilon))$	IR(KBr); ν (cm ⁻¹)
226 (4.24)	3150, 1695, 1575
245 (3.87)	

Aufgrund der spektroskopischen Daten sind die möglichen Isomeren 140' und 140'' auszuschließen. Das IR-Spektrum zeigt eine Bande bei 1695 cm⁻¹, wie sie für Lactame (Ringgröße ≥ 6) typisch ist, aber keine Banden bei ca. 1750 cm⁻¹ (4-Ring-Lactam) oder 3300 cm⁻¹ (Iminolform 140''').

4.6.2. Umsetzung von 123 mit Diethylamin^{120,121)}



Erhitzt man 123 in einem Überschuß von Diethylamin, so entsteht in ca. 81 % Ausbeute 2,6-Bis-(diethylamino)-4,8-dimethyl-1,3,5,7-tetrazocin (141). Die Ähnlichkeit der Spektren von 141 und 123 (vgl. Tab. 35 und 43) legt auch für 141 die Tetrazocin-Struktur nahe.

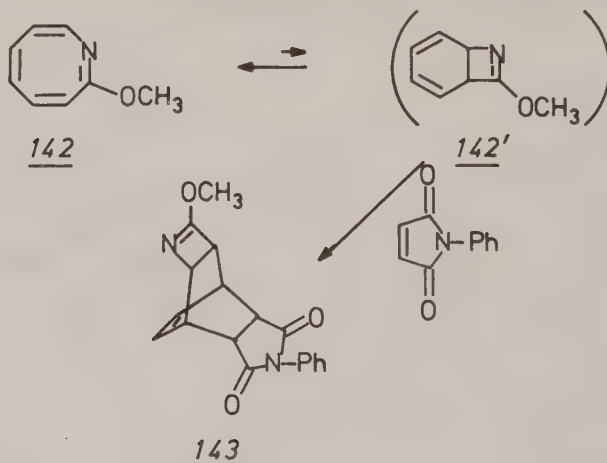
Tabelle 43: ^1H -NMR- und IR-Spektren von 141

^1H -NMR(CDCl_3) δ (ppm)	IR(KBr) ν (cm^{-1})
1.43 (t, $J=7\text{Hz}$; 12H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$)	1610
2.50 (s; 6H, CH_3)	1665
4.46 (q, $J=7\text{Hz}$; 8H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$)	

Die Bildung von 141 verläuft sehr langsam (7d) und kann NMR-spektroskopisch durch das Auftreten tieffeldverschobener Signale (Diethylamino vs. Ethoxy) verfolgt werden.

4.6.3. Umsetzung von 123 mit N-Phenylmaleinimid

Im Falle des 2-Methoxyazozocins 142¹²⁷⁾ wurde die im Gleichgewicht vorhandene bicyclische Struktur 142' durch die Bildung des Diels-Alder-



Addukts 143 nachgewiesen. Mit Tetrazocin 123 und N-Phenylmaleinimid findet selbst nach mehrtägigem Erhitzen in siedendem Toluol keine Reaktion statt.

4.6.4. Einwirkung von Trifluoressigsäure auf 123 und 126

Die Beobachtung, daß das Tetrazocin 138 in Deuteriochloroform nicht stabil ist (Einfluß von Spuren von Chlorwasserstoff), veranlaßte dazu, 123 und 126 in Trifluoressigsäure ^1H -NMR-spektroskopisch zu untersuchen (s. Tab. 44).

Tabelle 44: ^1H -NMR-Spektren von 123 und 126 in CF_3COOH

	0 h	48 h
<u>123</u>	1.40 (t; OCH_2CH_3) 2.46 (s; CH_3) 4.46 (q; OCH_2CH_3)	1.48 (t; OCH_2CH_3) 1.63 (t; OCH_2CH_3) 2.10 (s; CH_3) 2.46 (s; CH_3) 2.80 (s; CH_3) 4.36 (q; OCH_2CH_3) 4.80 (q; OCH_2CH_3)
<u>126</u>	1.66 (t; OCH_2CH_3) 4.80 (q; OCH_2CH_3) 7.76 (mc; Ph)	1.43 (t; OCH_2CH_3) 1.63 (t; OCH_2CH_3) 4.50 (q; OCH_2CH_3) 4.93 (q; OCH_2CH_3) 7.76 (mc; Ph)

Nach 48 h sind in den NMR-Spektren zusätzliche Triplets und Quartetts von Ethoxygruppen zu erkennen, jeweils tieffeldverschoben relativ

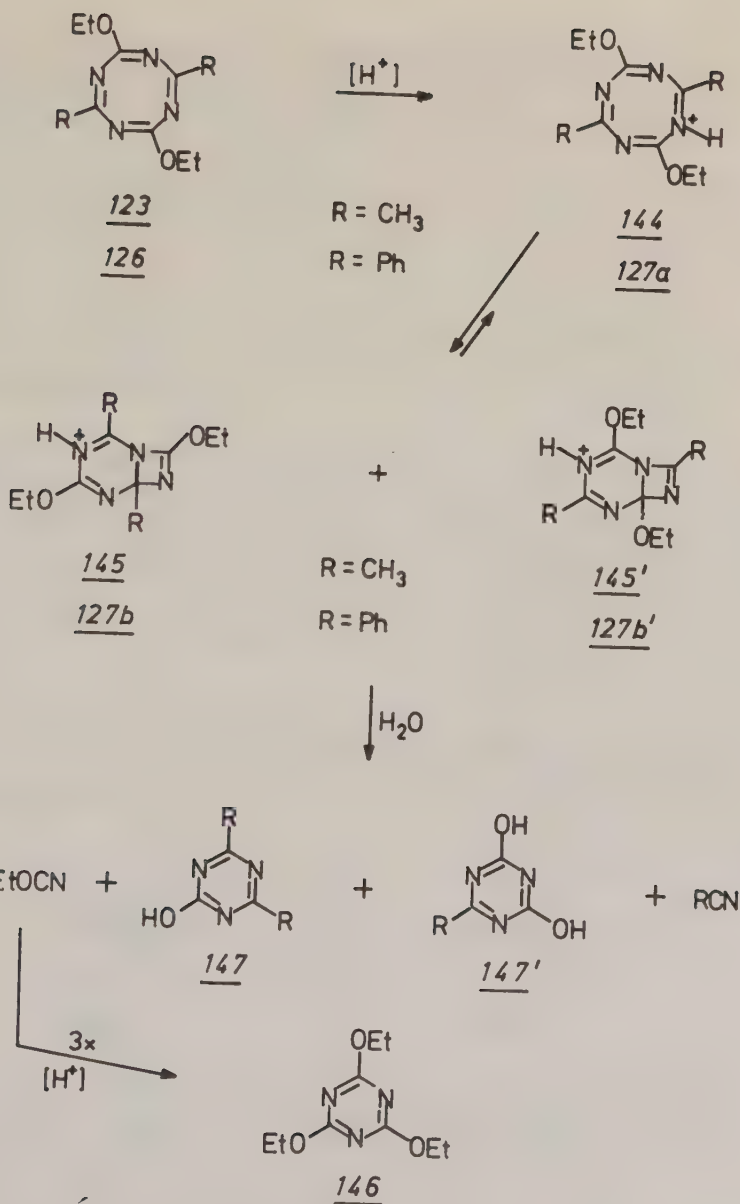
zu den ursprünglichen Signalen. Im Spektrum von 123 erscheinen neben dem Singulett der C-Methylprotonen - hoch- und tieffeldverschoben dazu - zwei weitere Singulettts. Auch im Spektrum von 126 ist eine Änderung der Signale der aromatischen Protonen zu erkennen. Im Verlauf von ca. 8 Tagen nimmt dabei die Intensität der neuen Signale ständig zu. Erwärmt man dann die ^1H -NMR-Proben (50°), tritt erneut eine schnelle Veränderung der Signale ein, d. h., die neuen Signale verschwinden wieder. Bei 123 sind die Signale der Methylprotonen nach 2 Tagen fast ganz verschwunden, die Ethoxygruppen aber praktisch unverändert.

In einem etwas größeren Ansatz wurde dieses Experiment wiederholt und hydrolytisch aufgearbeitet. Das entstandene Produkt ist ein farbloses, schwerkristallisierendes Öl (Schmp. 30°C), bei dem es sich aufgrund der spektroskopischen Daten (s. Tab. 45) und durch Vergleich mit einer authentischen Probe¹²⁹⁾ um das s-Triazin 146 handelt (das ^1H -NMR-Spektrum von 146 zeigt nur ein Triplett und ein Quartett der Ethoxyprotonen; im ^{13}C -NMR-Spektrum (protonengekoppelt) findet man ein Triplett und ein Quartett der Ethoxygruppen sowie ein Singulett im aromatischen Bereich ($\delta = 169.46\text{ ppm}$)).

Tabelle 45: Spektroskopische Daten von 146

^1H -NMR(CDCl_3) δ (ppm)	^{13}C -NMR(CF_3COOD) δ (ppm)
1.43 (t, $J=7\text{Hz}$; $3\text{H}, \text{OCH}_2\text{CH}_3$)	14.05 (q; OCH_2CH_3)
4.43 (q, $J=8\text{Hz}$; $2\text{H}, \text{OCH}_2\text{CH}_3$)	71.93 (t; OCH_2CH_3)
IR(KBr) ν (cm^{-1})	169.46 (s; Aromat)
1550	

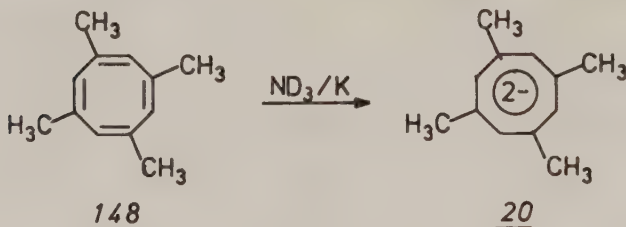
Die Bildung von 146 kann wie folgt verstanden werden: Die protonierten Tetrazocine 144 und 127a isomerisieren zu den Bicyclen 145, 127b und 145', 127b'. Das ^1H -NMR-Spektrum läßt sich zwar nur mit 145 (127b) vereinbaren



(s. Tab. 45), jedoch könnte bei erhöhter Temperatur auch das Isomere 145' (127b') im Gleichgewicht vorliegen. Aus den bicyclischen Verbindungen wird einmal Ethylcyanat¹³⁰⁾ abgespalten, das unter dem Einfluß der Säure zum Cyanursäureester 146 trimerisiert und zum anderen Acetonitril bzw. Benzonitril (Geruch!). Die Hydrolyseprodukte 147 und 147' der primär gebildeten s-Triazine sind bei der wäßrigen Aufarbeitung nicht gefunden worden.

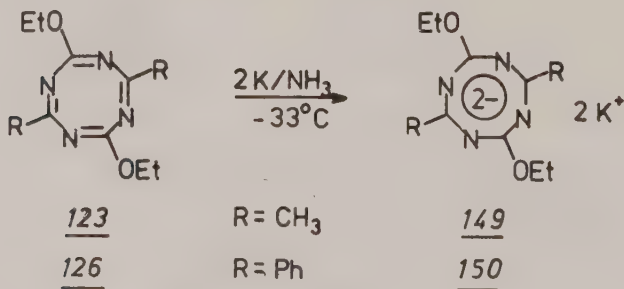
4.6.5. Aromatische Abkömmlinge der Tetrazocine 123 und 126

Cyclooctatetraene, wie z. B. 148 lassen sich durch Reduktion in die



planaren, 10 π -Aromaten überführen, wie NMR-spektroskopisch^{27,28)} und durch eine Röntgenstrukturanalyse²⁹⁾ nachgewiesen wurde.

Setzt man 123 und 126 mit zwei Äquivalenten Kalium in flüssigem



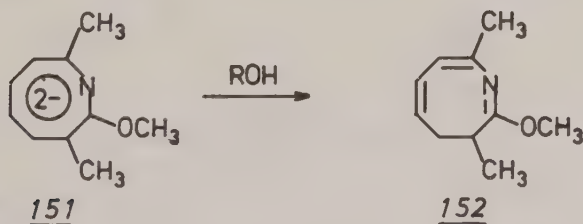
Ammoniak um, so entfärbt sich die zunächst blaue Lösung und es entstehen farblose, hygroskopische Festkörper, denen aufgrund der ^1H -NMR-Daten (s. Tab. 46), die aromatischen Strukturen 149 und 150 zuzuordnen sind.

Bei 20 erfahren die Signale der Methylprotonen infolge der Aromatisierung eine deutliche Tieffeldverschiebung (148: $\delta = 1.70$ ppm; 20: $\delta = 2.82$ ppm). Auch beim Dianion 149 ist diese drastische Verschiebung der Methylprotonensignale im Vergleich zu denen von 123 zu beobachten (123: $\delta = 2.11$ ppm; 149: $\delta = 3.21$ ppm; vgl. Tab. 35). Die Verschiebung der aromatischen Protonensignale beim Dianion 150 ist erwartungsgemäß nicht so stark.

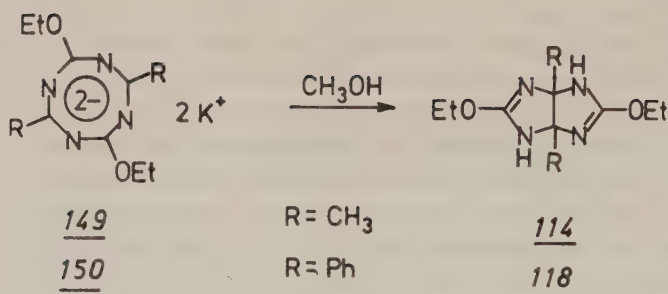
Tabelle 46: ^1H -NMR-Daten von 20, 149 und 150

<u>20</u> (ND_3)	<u>149</u> (d_6 -HMPT)	<u>150</u> (d_6 -DMSO)
2.82 (s; 12H, CH_3)	1.16 (t; 6H, OCH_2CH_3)	1.23 (t; 6H, OCH_2CH_3)
5.47 (s; 4H, vinyl-H)	3.21 (s; 6H, CH_3)	4.13 (q; 4H, OCH_2CH_3)
	4.00 (q; 4H, OCH_2CH_3)	6.71
		7.04 (mc; 10H, Ph)

Die Hydrolyse des Dikaliumsalzes 151 liefert das Dihydroazocin 152^[31].

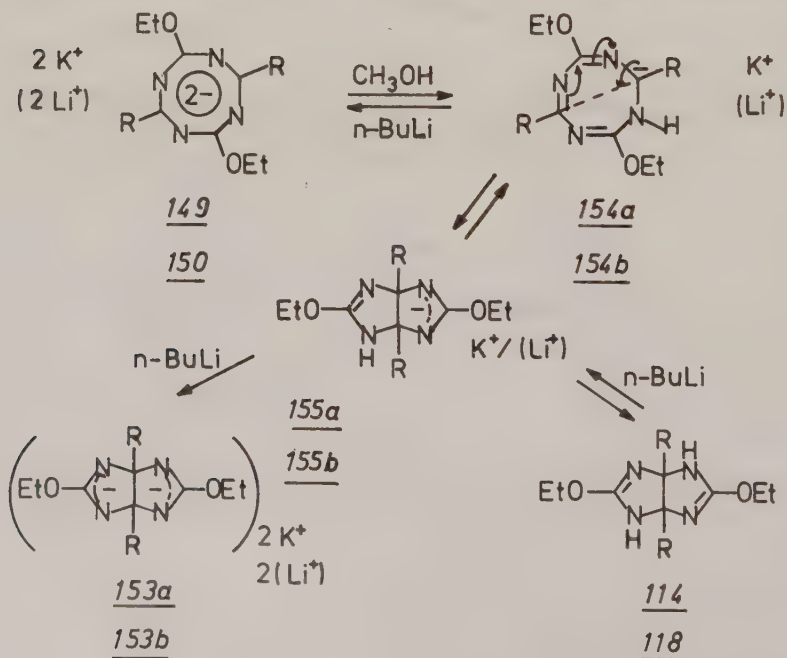


Hydrolysiert man die Dikaliumsalze 149 und 150 auf die gleiche Weise, so



isoliert man nicht wie erwartet ein Dihydrotetrazocin, sondern die Bisiminoether 114 und 118.

Man muß annehmen, daß 149 und 150 zunächst nur zu 154a,b monoprotoniert werden und dann ein elektrocyclischer Ringschluß über 155a,b zu 114 und 118 eintritt. Möglicherweise liegen aber neben den Tetrazocindianionen 149 und 150 kleine Mengen der bicyclischen Isomeren 153a,b im Gleichgewicht vor, die dann bei der Hydrolyse abgefangen werden.



Setzt man den Bisiminoether 114 mit n-Butyllithium in Tetrahydrofuran um, so entsteht wieder 149 ($^1\text{H-NMR}$). Die Bildung von 149 aus 114 verläuft entweder über 154a,b oder über das bicyclische Dianion 153a. Die Umwandlung von 114 über 153a (oder 154a) in 149 entspricht der Umwandlung von 60 in 62 (s. Kap. 2.4.2.3.).

C. Experimenteller Teil

Verwendete Geräte

- IR Spektralphotometer Modell 125 und Modell 157 (Hersteller Perkin Elmer)
- UV-Spektrometer DMR 10 (Hersteller Zeiss)
- ^1H -Kernresonanzspektrometer EM 360 und FT 80 A (Hersteller Varian)
- ^{13}C -Kernresonanzspektrometer Bruker WP 80
- Alle NMR-Spektren wurden gegen Tetramethylsilan (interner Standard) gemessen
- Massenspektrometer MS 902 (Hersteller AEI)
- Schmelzpunktmeßgerät SMP-20 (Hersteller Büchi); die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Allgemeine experimentelle Hinweise

Alle Versuche mit sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden in ausgeheizten Geräten unter Stickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Standardvorschriften^{132,133)} absoluiert.

Die Ausbeuten wurden nicht optimiert.

Wenn bei den verwendeten Ausgangsverbindungen keine Literaturstellen im Allgemeinen Teil oder im Experimentellen Teil angegeben wurden, dann sind diese Chemikalien im Handel erhältlich.

1) 1,5-Dimethyl-3,7-dioxotetracyclo(3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6})octan-2,4,6,8-tetra-carbonsäuretetramethylester (44)

In eine Suspension von 4.8 g (200 mmol) Natriumhydrid in 200 ml THF wurden bei Raumtemperatur portionsweise 19.9 g (50 mmol) des Tetraesters 26⁴⁴⁾ eingetragen. Zur unter Wasserstoffentwicklung entstandenen Gallerte wurde dann bei 0° C unter Rühren eine Lösung von 2.5 g (100 mmol) Iod in 50 ml THF getropft. Man ließ einige Stunden bei

Raumtemperatur stehen, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab, nahm den Rückstand in Chloroform auf und wusch die Chloroform-Phase mit wäßriger Natriumthiosulfatlösung und dann mit Wasser. Das Chloroform wurde nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat i. Vak. abdestilliert und der ölige Rückstand durch Verreiben mit Ether zur Kristallisation gebracht. Ausb. 10.8 g (55 %), farblose Kristalle (aus Methanol), Schmp. 184° C.

$C_{18}H_{18}O_{10}$	Ber. C 54.83 H 4.59
(394.3)	Gef. C 54.76 H 4.59

2) 3,7-Diacetoxy-1,5-dimethylbicyclo(3.3.0)octa-2,6-dien-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester (50)

- a) Zu einer siedenden Lösung von 3.4 g (8.37 mmol) 44 in 20 ml Acetanhydrid wurden portionsweise 0.54 g (8.37 mmol) Zinkstaub gegeben. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch auf Eiswasser gegossen und mit $CHCl_3$ extrahiert. Die Chloroformphase wurde mit 2N NaOH und dann mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhielt man ein Öl, das beim Digerieren mit Ether kristallisierte. Ausb. 2.82 g (70 %), farblose Nadeln (aus Eisessig), Schmp. 130° C.

$C_{22}H_{26}O_{12}$	Ber. C 54.93 H 5.49
(482.3)	Gef. C 54.77 H 5.43

- b) 6.85 g (17.2 mmol) 26⁴⁴⁾ wurden in 5.6 ml (69.5 mmol) Pyridin gelöst. Zur Lösung wurden unter Eiskühlung 3.6 ml (51.4 mmol) Acetylchlorid zugespritzt, das Reaktionsgemisch in $CHCl_3$ aufgenommen und in Wasser gegossen, die $CHCl_3$ -Phase abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 4.36 g (53 %).

3) 3,7-Diacetoxy-1,5-dimethyltricyclo(3.3.0.0^{2,8})octa-3,6-dien-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester (51)

Zu einer Suspension von 2.36 g (6mmol) des Tetracyclus 44 in 20 ml wasserfreiem THF wurde bei Raumtemperatur eine frischbereitete Lösung von 12 mmol Natriumdihydronaphthylid (1.54 g Naphthalin, 0.27 g Natrium) getropft. Danach wurden zum Reaktionsgemisch 0.94 g (12 mmol) Acetylchlorid getropft und 1 h lang gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das gebildete Naphthalin absublimiert (0.01 mbar, 70° C). Der Rückstand wurde in CHCl₃ aufgenommen, die CHCl₃-Phase mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach der Entfernung des Lösungsmittels (i. Vak.) erhielt man ein gelbes Öl, das in siedendem Methanol aufgenommen wurde. Beim Abkühlen kristallisierte das Produkt aus. Ausb. 0.7 g (25 %), farblose Nadelchen, Schmp. 117° C. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde 51 nochmals aus Methanol umkristallisiert.

C ₂₂ H ₂₄ O ₁₂	Ber. C 55.00 H 5.0
(480.4)	Gef. C 54.82 H 4.8

4) 3,7-Dibenzoyloxy-1,5-dimethyltricyclo(3.3.0.0^{2,8})octa-3,6-dien-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester (52)

Wie unter 3) beschrieben aus 1.97 g (5 mmol) 44, 10 mmol Natriumdihydronaphthylid und 1.16 ml (10 mmol) Benzoylchlorid. Ausb. 0.9 g (30 %), farblose Nadeln aus Methanol, Schmp. 155° C

C ₃₂ H ₂₈ O ₁₂	Ber. C 63.58 H 4.67
(604.5)	Gef. C 63.51 H 4.69

5) 3,7-Diethoxy-1,5-dimethyltricyclo(3.3.0.0^{2,8})octa-3,6-dien-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester (53)

Wie unter 3) beschrieben aus 1.97 g (5 mmol) 44, 10 mmol Natriumdihydronaphthylid und 1.9 g (10 mmol) Triäthylxoniumtetrafluoroborat. Ausb. 0.31 g (14 %), farblose Kristalle aus Ethanol, Schmp. 140° C

6) 3,7-Dihydroxy-1,5-dimethyltricyclo(3.3.0.0^{2,8})octa-3,6-dien-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester (54)

Wie unter 3) beschrieben aus 1.97 g (5 mmol) 44, 10 mmol Natriumdihydronaphthylid und 1,4 ml (10 mmol) Tetrafluoroborsäureetherat.

Ausb. 0.3 g (15 %), farblose Kristalle aus Methanol, Schmp. 116° C

7) 4,7-Dihydroxy-1,2-dimethyltricyclo(3.3.0.0^{2,8})octa-3,6-dien-3,5,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester (57)

Eine Lösung von 0.5 g (1 mmol) 51 in wasserfreiem CH₂Cl₂ wurde mit 0.2 g (1 mmol) Silberperchlorat gerührt. Nach einem Tag schied sich ein farbloser Festkörper ab, der abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert wurde. Ausb. 0.3 g (75 %), farblose Kristalle, Schmp. 116° C

C₁₈H₂₀O₁₀

Ber. C 54.54 H 5.08

(396.3)

Gef. C 54.65 H 5.22

8) 3,7-Dibenzoyloxy-1,5-dimethylbicyclo(3.3.0)octa-2,6-dien-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester (59)

Wie unter 2b) beschrieben aus 6.85 g 26⁴⁴⁾, 5.6 ml (69.2 mmol) Pyridin und 5.78 ml (51.4 mmol) Benzoylchlorid. Ausb. 3.96 g (38 %), farblose Nadeln (aus Ethanol), Schmp. 168° C

C₃₂H₃₀O₁₂

Ber. C 63.36 H 4.98

(606.6)

Gef. C 63.35 H 4.97

9) 3,7-Dimethoxy-1,5-dimethylbicyclo(3.3.0)octa-2,6-dien-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester (60)

Eine auf 0° C gekühlte Lösung von 3,7 g (9.3 mmol) 26⁴⁴⁾ in wasserfreiem CHCl₃ wurde mit einer ebenfalls gekühlten etherischen Lösung (50 ml) von 20 mmol Diazomethan versetzt und eine Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der gebildete

Festkörper aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 3.0 g (76 %), farblose Nadelchen, Schmp. 159⁰ C

$C_{20}H_{26}O_{10}$	Ber. C 56.33 H 6.14
(426.4)	Gef. C 56.43 H 6.13

10) 3,7-Dimethoxy-1,5-dimethyltricyclo(3.3.0.0^{2,8})octa-3,6-dien-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester (61)

Zu einer Suspension von 0.12 g (4.69 mmol) Natriumhydrid in wasserfreiem THF gab man 1.0 g (2.34 mmol) 60 und rührte bis zum Ende der Wasserstoffentwicklung. Danach tropfte man dem Reaktionsgemisch 1.3 g (5 mmol) Iod, gelöst in 20 ml THF, zu. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in $CHCl_3$ aufgenommen, die $CHCl_3$ -Phase mit wäßriger Natriumthiosulfatlösung und dann mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das $CHCl_3$ wurde i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand in siedendem Methanol gelöst. Beim Abkühlen kristallisierte ein farbloser Festkörper aus. Ausb. 0.55 g (55 %), farblose Kristalle (aus Methanol), Schmp. 101⁰ C.

$C_{20}H_{24}O_{10}$	Ber. C 56.59 H 5.70
(424.4)	Gef. C 56.52 H 5.90

11) Dikalium-4,8-dimethoxy-1,3,5,7-tetrakismethoxycarbonyl-2,6-dimethylcycloocta-3,5,7-triendiid (62)

Zu einer Lösung von 0.4 g (1 mmol) 60 in 20 ml wasserfreiem THF wurden 0.22 g (2 mmol) Kalium-tert.-butylalkoholat gegeben. Die Lösung wurde sofort dunkelrot und es schied sich ein Festkörper ab, der unter Stickstoff über eine Fritte abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Ausb. 0.35 g (69 %), farbloses, hygroscopisches Pulver.

12) 3,7-Dicyan-3,7-dihydroxy-1,5-dimethyltetracyclo(3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6})
octantetracarbonsäuretetramethylester (73)

3,9 g (10 mmol) 44 wurden unter Zugabe einer kleinen Spatelspitze von Natriumcyanid bei Raumtemperatur mit 10 ml (Überschuß) flüssiger Blausäure versetzt. Unter Abkühlung trat sofortige Lösung ein. Nach ca. 5 min fiel das Produkt aus, das sofort (!) abgesaugt und mit Ether und CHCl_3 gewaschen wurde. Ausb. 1.37 g (61 %), farblose Kristalle, Schmp. 129° C.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_{10}$	Ber. C 53.50 H 4.49 N 6.24
(448.4)	Gef. C 53.65 H 4.51 N 6.16

13) 3-Cyan-3-mesyloxy-1,5-dimethyl-7-oxotetracyclo(3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6})octan-
2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester (76)

Zu einer Lösung von 1.88 g (4.2 mmol) des Biscyanhydrins 73 und 0.97 ml (12.6 mmol) Mesylchlorid in 50 ml wasserfreiem CHCl_3 wurde bei 0° C 1.35 ml (16.8 mmol) wasserfreies Pyridin getropft. Nach 1 h wurde das Reaktionsgemisch auf eine Mischung aus Eis und konz. HCl gegossen. Die CHCl_3 -Phase wurde abgetrennt, mit wäßriger Natriumbicarbonatlösung und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.68 g (36 %), farblose Kristalle, Schmp. 190° C.

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_{12}\text{S}$	Ber. C 48.01 H 4.23 N 2.80
(449.5)	Gef. C 48.35 H 4.30 N 2.91

14) 3,7-Dicyan-1,5-dimethyl-3,7-trimethylsiloxytetracyclo(3.3.0.
0^{2,8}.0^{4,6})octan-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester (78)

3.44 g (8.66 mmol) 44 wurden in 8 ml (Überschuß) Trimethylsilylcyanid unter Zusatz einer kleinen Spatelspitze von Natriumcyanid 60 h auf 130° C (Ölbadtemperatur) erhitzt. Das Produkt, das beim Abkühlen aus dem Reaktionsgemisch auskristallisierte, wurde abgesaugt und mit Pentan gewaschen. Ausb. 3.5 g (69 %), farblose Nadeln, Zers. 255° C.

$C_{26}H_{36}N_2O_{10}Si$ Ber. C 52.70 H 6.12 N 2.80
(492.7) Gef. C 52.38 H 6.06 N 4.87

15) 3-Cyan-3-trimethylsiloxy-1,5-dimethyl-7-oxotetracyclo(3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6})-octan-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester (77)

Wie unter 14) beschrieben aus 3.94 g (10 mmol) 44 und 10 ml Tri-methylsilylcyanid (Überschuß) unter Zusatz einer kleinen Spatelspitze von Natriumcyanid; Reaktionsdauer 3 h. Ausb. 2.31 g (48 %), farblose Kristalle, Schmp. 129⁰ C.

$C_{22}H_{27}NO_{10}Si$ Ber. C 53.56 H 5.52 N 2.83
(493.3) Gef. C 53.30 H 5.48 N 3.04

16) 3,7-Dihydroxy-1,5-dimethyltetracyclo(3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6})-octan-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester (79)

Zu 1.97 g (5 mmol) des Tetracyclus 44 wurde unter Eiskühlung eine Lösung von 0.2 g (5 mmol) Natriumboranat in 20 ml 0.2N NaOH getropft. Man ließ 3 h Rühren und extrahierte das Reaktionsgemisch mit $CHCl_3$. Die $CHCl_3$ -Phase wurde mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 1.58 g (32 %), farblose Kristalle, Schmp. 178⁰ C.

$C_{18}H_{22}O_{10}$ Ber. C 54.27 H 5.56
(398.4) Gef. C 54.15 H 5.42

17) 3,7-Dihydroxy-1,5-dimethyl-3,7-diphenyltetracyclo(3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6})-octan-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester (80)

1.44 g (60 mmol) Magnesiumspäne wurden mit 50 ml Ether übergossen. Dazu tropfte man zunächst 1/10 von 6 ml (60 mmol) Brombenzol. War die Reaktion angesprungen, tropfte man das restliche Brombenzol so zu, daß der Ether gelinde siedete. Man erhitzte noch eine weitere

Stunde. Unter Rückfluß zum Sieden, gab dann bei Raumtemperatur eine Suspension von 7.88 g (20 mmol) 44 zu und erhitze nochmals 1 h unter Rückfluß. Das Reaktionsgemisch wurde mit gemahlenem Eis versetzt, die organische Phase abgetrennt, mit wäßriger Natriumbisulfitlösung und dann mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 4,4 g (40 %), farblose Nadeln, Schmp. 223⁰ C.

$C_{30}H_{30}O_{10}$	Ber. C 65.47 H 5.49
(550.3)	Gef. C 65.18 H 5.75

18) 4,5-Dimethyl-1,8-diphenyl-9-oxapentacyclo(4.3.0.0^{2,4}.0^{3,8}.0^{5,7})nonan-2,3,6,7-tetracarbonsäuretetramethylester (83)

0.17 g (7.2 mmol) Natriumhydrid wurden in 20 ml wasserfreiem THF suspendiert. Dazu tropfte man die Lösung von 2.0 g (3.6 mmol) 80 in 20 ml wasserfreiem THF. Nach beendeter Wasserstoffentwicklung wurde die gebildete Gallerte mit 1.36 g (7.2 mmol) Mesylchlorid versetzt. Man ließ 1 h Rühren, verjagte das Lösungsmittel i. Vak., nahm den Rückstand in $CHCl_3$ auf, wusch die $CHCl_3$ -Phase mit Wasser und trocknete über Magnesiumsulfat. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.35 g (19 %), farblose Nadeln, Schmp. 245⁰ C.

$C_{30}H_{28}O_9$	Ber. C 67.66 H 5.29
(532.5)	Gef. C 67.53 H 5.17

19) 1,5-Dimethyl-3,7-bis-(phenylazo)-bicyclo(3.3.0)octa-2,6-dien-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester (87)

Zu einer Lösung von 0.98 ml (10 mmol) Phenylhydrazin in 10 ml Eisessig und 10 ml Wasser wurde eine Lösung von 1.97 g (5 mmol) 44 in siedendem Ethanol gegossen und das Gemisch 1/2 h lang erhitzt. Beim

Abkühlen kristallisierte das Produkt aus und wurde nach dem Absaugen mehrmals mit Ether gewaschen. Ausb. 1.25 g (55 %), orange-rote Nadeln, Schmp. 213° C.

$C_{30}H_{30}N_4O_8$	Ber. C 62.71 H 5.26 N 9.75
(574.6)	Gef. C 62.62 H 5.25 N 9.66

20) 1,5-Dimethyl-3,7-bis-(p-Nitrophenylhydrazono)tetracyclo(3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6})octan-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester (84)

1.97 g (5 mmol) 44 wurden in 30 ml siedendem Ethanol gelöst. Dazu gab man eine Lösung von 1.56 g (10 mmol) p-Nitrophenylhydrazin in 20 ml Essigsäure und erhitze das Gemisch 1/2 h lang zum Sieden. Beim Abkühlen kristallisierte das Produkt aus und wurde nach dem Absaugen in siedendem Ethanol aufgeköcht. Ausb. 3.15 g (95 %), oranges Kristallpulver, Schmp. 208° C.

$C_{30}H_{28}N_6O_{12}$	Ber. C 54.22 H 4.24 N 12.64
(664.5)	Gef. C 54.04 H 4.28 N 12.67

21) 1,5-Dimethyl-3,7-bis-(2,4-dinitrophenylhydrazono)tetracyclo(3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6})octan-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester (85)

1.97 g (5 mmol) 44 in 30 ml siedendem Ethanol wurden zu einer Lösung von 2.0 g (10 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin in verd. H₂SO₄ gegeben. Sofort entstand ein gelber Niederschlag, der abgesaugt und mit siedendem Ethanol aufgeköcht wurde. Ausb. 2.54 g (70 %), gelbes Kristallpulver, Schmp. 245° C.

$C_{30}H_{26}N_8O_{16}$	Ber. C 47.75 H 3.41 N 14.84
(754.5)	Gef. C 48.00 H 3.52 N 14.85

22) 1,5-Dimethyl-3,7-bis-(p-toluolsulfonsäurehydrazono)-tetracyclo(3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6})octan-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester (86)

1.97 g (5 mmol) 44 und 1.86 g (10 mmol) p-Toluolsulfonsäurehydrazid wurden in 100 ml Ethanol 2 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach

dem Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit Ether digeriert und das Kristallpulver abgesaugt. Ausb. 1.5 g (40 %), farbloses Kristallpulver (aus Ethanol), Schmp. 168⁰ C.

$C_{32}H_{34}N_4O_{12}S_2$	Ber. C 52.59 H 4.68 N 7.66 S 8.78
(730.8)	Gef. C 52.58 H 5.02 N 7.74 S 8.86

23) 1,5-Dimethyl-3,7-bis-(p-nitrophenylazo)bicyclo(3.3.0)-octa-2,6-dien-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester (91)

1.0 g (1.5 mmol) des p-Nitrophenylhydrazons 84 wurden 8 h lang in 50 ml Ethanol unter Zusatz von 1 ml Eisessig und 1 ml Phenylhydrazin unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der schwerlösliche Rückstand wiederholt mit siedendem Ethanol ausgekocht. Ausb. 0.67 g (66 %), rotes Pulver, Schmp. 243-245⁰ C.

$C_{30}H_{28}N_6O_{12}$	Ber. C 54.22 H 4.24 N 12.64
(664.5)	Gef. C 55.50 H 4.34 N 12.94

24) 1,5-Dimethyl-3,7-bis-(2,4-dinitrophenylazo)bicyclo(3.3.0)-octa-2,6-dien-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester (92)

Wie unter 23) beschrieben aus 1.5 g (1.98 mmol) 85. Das Produkt wurde an Kieselgel (Laufmittel: $CHCl_3/CHCl_2$) chromatographiert. Ausb. 0.3 g (20 %), orange-rote Nadeln (aus Ethanol), Schmp. 248⁰ C.

$C_{30}H_{26}N_8O_{12}$	Ber. C 47.75 H 3.41 N 14.84
(754.5)	Gef. C 47.66 H 4.02 N 14.64

25) 1,5-Dimethyl-3,7-bis-(tosylazo)bicyclo(3.3.0)octa-2,6-dien-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester (93)

Wie unter 23) beschrieben aus 1.45 g (2 mmol) 86. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der ölige Rückstand erst mit

Ether digeriert und dann in siedendem Ethanol ausgekocht. Ausb. 0.9 g (62 %), farbloses Kristallpulver, Schmp. 273-274⁰ C.

$C_{32}H_{34}N_4O_{12}S_2$	Ber. C 52.59 H 4.68 N 7.66 S 8.78
(730.8)	Gef. C 53.72 H 5.25

26) 1,5-Dimethyl-3,7-bis-(phenylazo)tricyclo(3.3.0.0^{2,8})octa-3,6-dien-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester (94)

Zu einer Suspension von 0.17 g (6.96 mmol) Natriumhydrid in 20 ml wasserfreiem THF wurde bei Raumtemperatur eine THF-Lösung von 2.00 g (3.48 mmol) der Bisazoverbindung 87 getropft. Unter Wasserstoffentwicklung färbte sich das Reaktionsgemisch schwarz-rot. Dann wurden 0.9 g (3.5 mmol) Iod, gelöst in 20 ml THF, zugetropft. Nach 30 min wurde das THF i. Vak. verjagt, der Rückstand in $CHCl_3$ aufgenommen, die $CHCl_3$ -Phase mit wäßriger Natriumthiosulfatlösung und dann mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das $CHCl_3$ wurde verjagt und der Rückstand aus Methanol/Cyclohexan (7⁰ C) umkristallisiert. Ausb. 0.72 g (36 %), weinrote Kristalle, Schmp. 168⁰ C.

$C_{30}H_{28}N_4O_8$	Ber. C 62.93 H 4.92 N 9.78
(572.5)	Gef. C 62.66 H 5.12 N 9.73

27) 1-Ethyl-5-methyl-3,7-dioxobicyclo(3.3.0)octan-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester (103)

30.9 ml (300 mmol) 2,3-Pentandion und 86.1 ml (600 mmol) Acetondicarbonsäuredimethylester wurden in 6 l eines 5:1 Gemisches aus Wasser und Ethanol (pH 4-5) insgesamt 8 h lang gerührt. Dabei schied sich ein farbloses Pulver ab, das abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Ausb. 78.13 g (95 %), farbloses Kristallpulver (aus Methanol), Schmp. 120⁰ C.

$C_{19}H_{24}O_{10}$	Ber. C 55.34 H 5.86
(412.4)	Gef. C 55.34 H 5.90

28) 1-Ethyl-5-methyl-3,7-dioxotetracyclo(3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6})-octan-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester (104)

Wie unter 1) beschrieben aus 3.84 g (160 mmol) Natriumhydrid, 16.48 g (40 mmol) Tetraester 103 und 20 g (80 mmol) Iod, Ausb. 6.52 g (40 %), farblose Kristalle (aus Methanol), Schmp. 122⁰ C.

C ₁₉ H ₂₀ O ₁₀	Ber. C 55.88 H 4.39
(408.3)	Gef. C 55.92 H 4.84

29) 1-Ethyl-3,7-methoxy-5-methylbicyclo(3.3.0)octa-2,6-dien-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester (106)

Wie unter 9) beschrieben aus 4.12 g (10 mmol) Tetraester 103 und 50 ml (25 mmol) etherischer Diazomethanlösung. Ausb. 2.46 g (56 %), farblose Nadelchen (aus Methanol), Schmp. 155⁰ C.

C ₂₁ H ₂₈ O ₁₀	Ber. C 57.26 H 6.41
(440.4)	Gef. C 57.72 H 6.41

30) 3,7-Dibenzoyloxy-1-ethyl-5-methyltricyclo(3.3.0.0^{2,8})-octa-3,6-dien-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester (105)

Wie unter 3) beschrieben aus 2.04 g (5 mmol) Fiscellandion 103, 10 mmol Natriumdihydronaphthylidlösung und 1.2 ml (10 mmol) Benzoylchlorid. Das Rohprodukt wurde in wenig Methanol aufgenommen und mit Pentan ausgefällt. Ausb. 0.98 g (32 %), farbloses Kristallpulver, Schmp. 128⁰ C.

C ₃₃ H ₃₀ O ₁₂	Ber. C 64.07 H 4.88
(618.5)	Gef. C 63.96 H 4.79

31) 1-Ethyl-3,7-dimethoxy-5-methyltricyclo(3.3.0.0^{2,8})-octa-3,6-dien-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester (107)

Wie unter 10) beschrieben aus 2.0 g (2.27 mmol) Dienoldimethylether 106, 0.12 g (4.54 mmol) Natriumhydrid und 1.3 g (5 mmol) Iod. Das

Rohprodukt wurde aus Methanol/Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 0.35 g (35 %), farblose Kristalle, Schmp. 98° C.

$C_{21}H_{26}O_{10}$	Ber. C 57.53 H 5.98
(438.4)	Gef. C 57.35 H 5.97

32) 2,5-Diethoxy-3a,6a-dimethyl-1,4-dihydroimidazo(4,5-d)imidazol (114)

- a) 17.0 g (100 mmol) 3a,6a-Dimethylglycoluril 108 wurden mit 38.0 g (200 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat bei 90-100° C (Ölbadtemperatur) zusammengeschmolzen. Der entstandene Ether wurde abdestilliert und das Reaktionsgemisch in wasserfreiem CH_2Cl_2 suspendiert. Zur Deprotonierung wurde mit 50proz. Pottaschelösung (13.8 g, 100 mmol) versetzt. Die gebildeten Salze wurden abfiltriert, die CH_2Cl_2 -Phase mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das CH_2Cl_2 wurde i. Vak. verjagt und der ölige Rückstand mit Ether digeriert. Ausb. 4.5 g (20 %), farbloses Kristallpulver, Schmp. 248° C.

$C_{10}H_{18}N_4O_2$	Ber. C 53.08 H 8.02 N 24.76
(226.3)	Gef. C 53.36 H 8.12 N 24.58

- b) Wie unter 49) beschrieben aus 1.0 g (4.46 mmol) Tetrazocin 123 und 0.35 g (8.92 mmol) Kalium in flüssigem Ammoniak. Das erhaltene Salz wurde in Methanol aufgenommen, die methanolische Lösung mit $CHCl_3$ versetzt, die $CHCl_3$ -Phase mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Ausb. 0.71 g (70 %).

33) 2,5-Diethoxy-3a,6a-diphenyl-1,4-dihydroimidazo(4,5-d)imidazol (118)

- a) Wie unter 32a) beschrieben aus 27.0 g (100 mmol) 3a,6a-Diphenylglycoluril 117, 38.0 g (200 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat und 50proz. Pottaschelösung (13.8 g, 100 mmol). Ausb. 9.8 g (28 %), farbloses Kristallpulver, Schmp. 196° C.

$C_{20}H_{22}N_4O_{10}$	Ber. C 68.55 H 6.33 N 15.98
(350.4)	Gef. C 68.73 H 6.30 N 15.89

- b) Wie unter 50) beschrieben aus 1.0 g (2.87 mmol) Tetrazocin 126 und 0.23 g (5.74 mmol) Kalium in flüssigem Ammoniak. Das erhaltene Salz wurde wie bei 32b) aufgearbeitet. Ausb. 0.67 g (67 %).

34) 2,5-Diethoxy-1,4-dihydroimidazo(4,5-d)-imidazol (116)

Wie unter 32) beschrieben aus 14.2 g (100 mmol) Glycoluril 115, 38.0 g (200 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat und 50proz. Pottaschelösung (13.8 g, 100 mmol). Ausb. 4.95 g (23 %), farbloses Kristallpulver, Schmp. 162-164⁰ C; Lit.¹¹⁸⁾ 166-167⁰ C.

35) 5-Ethoxy-3a,6a-dimethyl-1,3,4-trihydroimidazo(4,5-d)imidazol-2-on (119)

Durch Extraktion des Filtrerrückstandes von Versuch 32a) in siedendem Ethanol. Ausb. 0.99 g (5 %), farbloses Pulver, Schmp. 250⁰ C.

MS(70eV): m/e = 198 (M⁺)

C ₈ H ₁₄ N ₄ O ₂	Ber. C 48.47 H 7.12 N 28.25
(198.2)	Gef. C 47.22 H 7.10 N 28.17

36) 3a,6a-Dimethyl-2,5-dipyrolidino-1,4-dihydroimidazo-(4,5-d)imidazol (120)

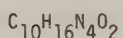
1.6 g (7 mmol) Bisiminoether 114 und 1.75 ml (21 mmol) Pyrolidin wurden in CHCl₃ 1 d lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das CHCl₃ wurde i. Vak. abdestilliert und der ölige Rückstand mit Ether digeriert. Ausb. 0.9 g (47 %), farbloses, hygroskopisches Pulver, Zers. ab 250⁰ C.

MS(70eV): m/e = 276 (M⁺)

C ₁₄ H ₂₄ N ₆	Ber. C 60.84 H 8.75 N 30.39
(276.3)	Gef. C 52.38 H 8.12

37) 2,6-Diethoxy-4,8-dimethyl-1,3,5,7-tetrazocin (123)

- a) Unter Lichtausschluß und Eiskühlung (0° C) wurden zu einer Lösung von 2.26 g (10 mmol) 114 in 20 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ 1.08 g (10 mmol) tert.-Butylhypochlorit zugespritzt. Man ließ 5 min rühren, währenddessen die Lösung orange-rot wurde und gab dann portionsweise 1.12 g (10 mmol) Kalium-tert.-butylalkoholat zu. Nach 10 min wurde das Reaktionsgemisch auf Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Die Ether-Phase wurde über Kaliumcarbonat (!) getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. verjagt und der ölige Rückstand am Kugelrohr (100° C, 0.01 mbar) destilliert. Man erhielt ein farbloses Öl, das unter Kühlung (7° C) kristallisierte. Ausb. 1.2 g (50 %), farblose, zerfließliche Kristalle, Schmp. 26° C.



Ber. C 53.56 H 7.19 N 24.97

(224.3)

Gef. C 53.86 H 7.00 N 24.88

- b) Zu einer Lösung von 2.95 g (10 mmol) N,N'-Dichlorbisiminoether 135 in wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde eine frischbereitete Lösung von 20 mmol Natriumdihydronaphthylid (2.56 g Naphthalin, 0.45 g Natrium) getropft. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. verjagt und das Naphthalin absublimiert (70° C, 0.01 mbar). Der Rückstand wurde in CHCl₃ aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. verjagt und das erhaltene Öl am Kugelrohr destilliert (100° C, 0.01 mbar). Ausb. 0.8 g (34 %).

38) 2,6-Diethoxy-4,8-diphenyl-1,3,5,7-tetrazocin (126)

Wie unter 37a) beschrieben aus 3.5 g (10 mmol) Bisiminoether 118, 1.08 g (10 mmol) tert.-Butylhypochlorit und 1.12 g (10 mmol) Kalium-tert.-butylalkoholat. Der ölige Rückstand wurde in wenig siedendem Aceton aufgenommen. Beim Abkühlen kristallisierte das Produkt aus. Ausb. 2.26 g (65 %), farblose Nadeln, Schmp. 150° C.

$C_{20}H_{20}N_4O_2$	Ber. C 68.95 H 5.78 N 16.07
(348.4)	Gef. C 68.87 H 5.78 N 16.09

39) 2,6-Diethoxy-1,3,5,7-tetrazocin (130)

Wie unter 37) beschrieben aus 1.98 g (10 mmol) 116, 1.08 g (10 mmol) tert.-Butylhypochlorit und 1.12 g (10 mmol) Kalium-tert.-butylalkoholat. Ausb. 0.90 g (45 %), farbloses zersetzliches Öl.

40) 3,4-Diethoxy-s-Triazin (131)

Wie unter 39) beschrieben. Bei der Kugelrohrdestillation des erhaltenen Öls sublimierte ein farbloser Festkörper in die Vorlage (90° C, 0.01 mbar). Ausb. 0.8 g (100 %), farblose Kristalle (aus Pentan), Schmp. 47-48° C; Lit.¹³²⁾ 49-51° C.

41) N,N'-Dichlor-2,5-diethoxy-3a,6a-dimethyl-1,4-dihydroimidazo(4,5-d)-imidazol (135)

Zu 2.26 g (10 mmol) Bisiminoether 114 gelöst in 25 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 wurden unter Eiskühlung und Lichtausschluß 2.16 g (20 mmol) tert.-Butylhypochlorit getropft. Man ließ 10 min Rühren, verjagte das Lösungsmittel i. Vak. und digerierte den Rückstand mit Pentan. Ausb. 2.29 g (78 %), farblose Kristalle, Schmp. 126° C.

$C_{10}H_{16}N_4O_2Cl_2$	Ber. C 40.69 H 5.46 N 18.97
(295.2)	Gef. C 40.63 H 5.50 N 19.11

42) 3a,6a-Tetramethylenotetrahydro-imidazo(4,5-d)imidazol-2,5-dion (136)

11.2 g (100 mmol) 1,2-Cyclohexandion und 12.0 g (200 mmol) Harnstoff wurden in 2 l eines 1:2-Gemisches aus Ethanol und Wasser unter Zusatz von ca. 2 ml HCl gerührt. Innerhalb von 5 d bildete sich ein Niederschlag, der abgesaugt und mit Wasser und Ether gewaschen wurde. Ausb. 8.23 g (42 %), farbloses Pulver, Schmp. 300° C.

$C_8H_{12}N_4O_2$ Ber. C 48.98 H 6.60 N 28.55

(196.2) Gef. C 48.66 H 6.60 N 28.43

IR(KBr): 3300 (NH), 1749, 1700 (Amid)

43) 2,5-Diethoxy-3a,6a-tetramethyleno-1,4-dihydroimidazo(4,5-d)imidazol (137)

Wie unter 32) beschrieben aus 8.5 g (50 mmol) 136, 19.0 g (100 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat und 50proz. Pottaschelösung (7.0 g, 50 mmol). Ausb. 3.78 g (30 %), farbloses Pulver (aus Methanol), Schmp. 218⁰ C.

$C_{12}H_{20}N_4O_2$ Ber. C 57.13 H 7.99 N 22.19

(252.3) Gef. C 56.91 H 8.20 N 22.07

44) 2,6-Diethoxy-4,8-tetramethyleno-1,3,5,7-tetrazocin (138)

Wie unter 37) beschrieben aus 2.52 g (10 mmol) 137, 1.08 g (10 mmol) tert.-Butylhypochlorit und 1.12 g (10 mmol) Kalium-tert.-butylalkoholat. Ausb. 1.62 g (65 %), farbloses Öl.

$C_{12}H_{18}N_4O_2$ Ber. C 57.59 H 7.25 N 22.37

(250.3) Gef. C 57.86 H 7.30 N 18.57

45) 1,3,5,7-Tetraaza-4,8-diethoxy-2,6-tetramethylenobicyclo(4.2.0) octan (139)

Wie unter 44) beschrieben; bei der Kugelrohrdestillation (90⁰ C, 0.01 mbar) des erhaltenen Öls wurden farblose Kristalle in der Vorlage aufgefangen. Ausb. 1.68 g (100 %), farblose zerfließliche Kristalle.

46) 6-Ethoxy-4,8-dimethyldihydro-1,3,5,7-tetrazocin-2-on (140)

1.0 g (4.46 mmol) Tetrazocin 123 wurden in 20 ml Ether gelöst und mit etwa 3.0 g Kieselgel 1 d lang gerührt. Es wurde filtriert, der Ether abdestilliert (i. Vak.) und der Rückstand in siedendem Methanol aufgenommen. Beim Abkühlen schied sich ein farbloser Festkörper ab. Ausb. 0.18 g (20 %), farblose Nadeln, Schmp. 86° C.

47) 2,6-Bis-(diethylamino)-4,8-dimethyl-1,3,5,7-tetrazocin (141)

1.0 g (4.46 mmol) Tetrazocin 123 wurden in 10 ml Diethylamin (überschuß) 1 d lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel und das überschüssige Diethylamin wurden i. Vak. verjagt und das ölige Rohprodukt am Kugelrohr (81° C, 0.01 mbar) destilliert. Ausb. 1.0 g (81 %), farbloses Öl.

48) 2,4,6-Triethoxy-s-triazin

- a) 0.3 g (1.34 mmol) Tetrazocin 123 wurden in 3 ml Trifluoressigsäure 2 d auf 50° C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf Wasser gegossen und mit CHCl_3 extrahiert. Die CHCl_3 -Phase wurde mit wäßriger Natriumbicarbonatlösung und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das CHCl_3 wurde i. Vak. verjagt und der Rückstand mit Pentan digeriert. Ausb. 0.2 g (70 %), farblose Kristalle (aus Pentan), Schmp. 30° C, Lit.¹²⁹⁾ 28-29° C.

- b) Wie unter 48a) beschrieben aus 0.3 g (0.86 mmol) Tetrazocin 126; Ausb. 0.1 g (55 %).

49) Dikalium-4,8-diethoxy-2,6-dimethyldihydro-1,3,5,7-tetrazocin-1,2-diid (149)

1.0 g (4.46 mmol) Tetrazocin 123 wurden in flüssigem Ammoniak gelöst. Dazu wurden 0.35 g (8.92 mmol) Kalium gegeben. Die blaue Lösung ent-

färbte sich und es entstand ein farbloser Niederschlag, der unter Stickstoff über eine Fritte abfiltriert und mehrmals mit Ether gewaschen wurde. Ausb. 0.5 g (37 %), farbloses, stark hygroskopisches Pulver.

50) Dikalium-4,8-diethoxy-2,6-diphenyldihydro-1,3,5,7-tetrazocin-1,2-diid (150)

Wie unter 49) beschrieben aus 1.0 g (2.87 mmol) Tetrazocin 126 und 0.23 g (5.74 mmol) Kalium. Ausb. 0.52 g (42 %), farbloses, stark hygroskopisches Pulver.

$C_{20}H_{20}N_4O_2Na_2$ Ber. C 60.91 H 5.11 N 14.20
(394.4) Gef. C 33.14 H 5.11

51) Dilithium-4,8-diethoxy-2,6-dimethyldihydro-1,3,5,7-tetrazocin-1,2-diid (149)

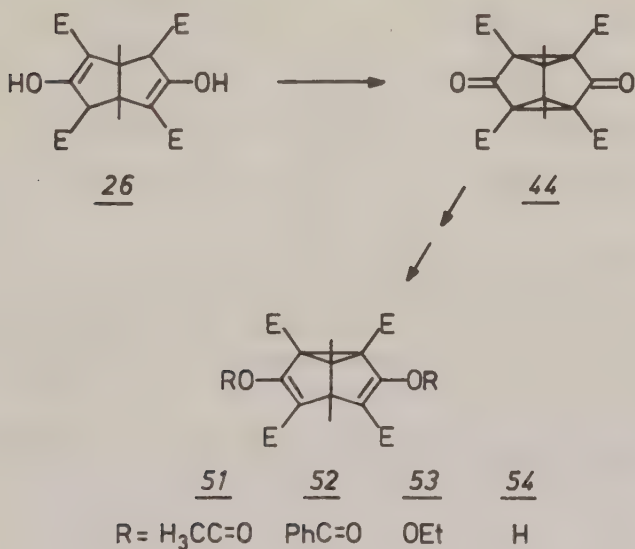
Zu einer Lösung von 1.13 g (5 mmol) 114 in 20 ml wasserfreiem THF wurden 6.2 ml (10 mmol) n-Butyllithium getropft. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag, der über eine Fritte unter Stickstoff abfiltriert und mit Ether gewaschen wurde. Ausb. 0.7 g (60 %), farbloses, stark hygroskopisches Pulver.

52) Dilithium-4,8-diethoxy-2,6-diphenyldihydro-1,3,5,7-tetrazocin-1,2-diid (150)

Wie unter 51) beschrieben aus 1.75 g (5 mmol) 118 und 6.2 ml (10 mmol) n-Butyllithium. Ausb. 1.0 g (58 %), farbloses, stark hygroskopisches Pulver.

D. Zusammenfassung

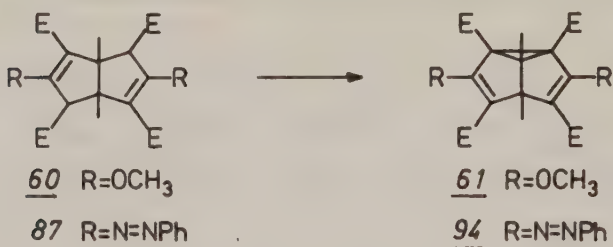
- 1) Donor-acceptor-substituierte Semibullvalene sollen nach Dewar und Hoffmann einen bishomoaromatischen Grundzustand besitzen. Der aus 1,5-Dimethyl-3,7-dioxobicyclo(3.3.0)octan-2,4,6,8-tetracarbonsäure-tetramethylester (26) hergestellte Tetracyclo(3.3.0.^{2,8}0^{4,6})octan-tetracarbonsäureester (44) - "Fiscellandion"-tetracarbonsäureester - ergibt durch "fragmentierende" Reduktion mit Natriumdihydronaphthylid und anschließende Umsetzung der Reaktionsgemische mit Elektrophilen die ersten donor-acceptor-substituierten Semibullvalene (51 - 54).



Entgegen den Voraussagen der Theorie haben diese Semibullvalene aber eine "normale" Struktur, d. h., es sind Verbindungen, die einer schnellen Cope-Umlagerung unterliegen. Die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ der Cope-Umlagerung von 51 beträgt 5.4 kcal/mol und weicht

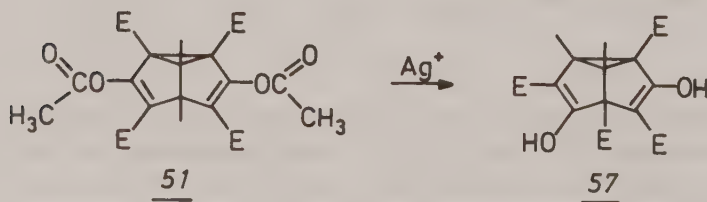
damit von der des unsubstituierten Semibullvalens nicht wesentlich ab. Die Röntgenstrukturanalyse von 51 lieferte für die $C^{2/8}$ -Bindung einen Abstand von 1.644 Å, für die $C^{4/6}$ -Bindung einen von 2.347 Å.

- 2) Ein weiterer Weg zu donor-acceptor-substituierten Semibullvalenen (61 und 94) ist die Umsetzung von 1,5-Dimethylbicyclo(3.3.0)octa-2,6-dien-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylestern (60 und 87) mit Natriumhydrid und Iod.



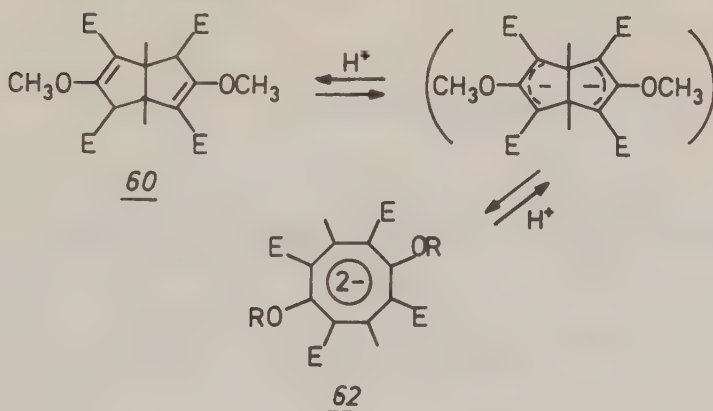
Der Bis-dimethoxybicyclooctadientetracarbonsäureester (60) entsteht aus der entsprechenden Dihydroxyverbindung (26) mit Diazomethan, der Bisazobicyclooctadientetracarbonsäureester (87) entsteht bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Fiscellandiontetraester (44).

- 3) Unter dem Einfluß von Silberionen erfahren donor-acceptor-substituierte Semibullvalene eine Umlagerung des Gerüsts. Aus einem 3,7-Di-



acetoxysemibullvalen (51) erhält man so ein 3,6-Dihydroxysemibullvalen (57).

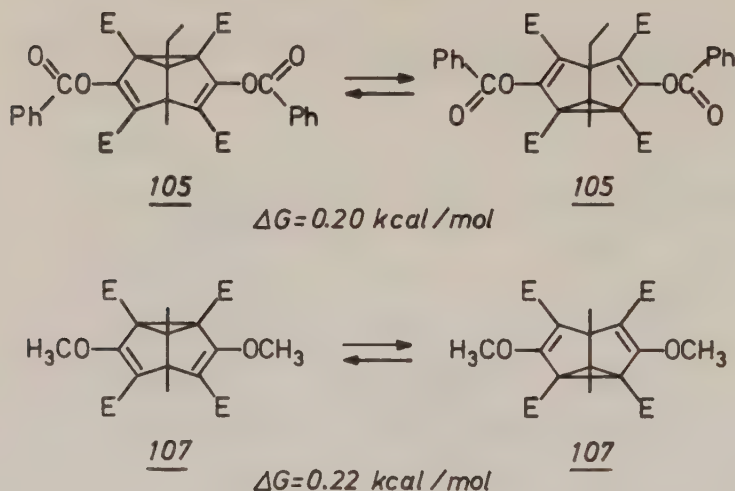
- 4) Das Dikaliumsalz des Dimethoxybicyclooctadientetraesters (60) hat nicht die bicyclische Struktur der Ausgangsverbindung, sondern die eines Cyclooctatetraendianions (62).



Die Protonierung dieses Dianions führt zum Teil wieder zum Bicyclooctadien (60); zum Teil entsteht das isomere Bicyclooctadien (64).

- 5) Die Elektronenspektren der donor-acceptor-substituierten Semibullvalene (51, 61 und 94) unterscheiden sich nicht wesentlich von denen der Bicyclooctadientetraester (50, 60 und 87). Es ist keine signifikante cyclische Konjugation in den Semibullvalenen zu erkennen.
- 6) In 1,5-Position unsymmetrisch disubstituierte Donor-Acceptor-Semibullvalene (105, 107) enthalten naturgemäß unterschiedliche Anteile

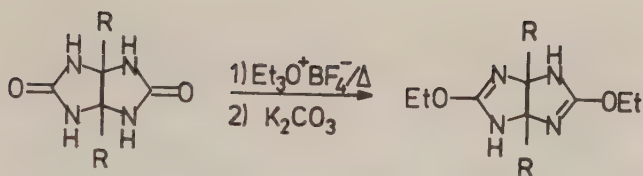
der valenzisomeren Formen. Der Nachweis gelingt durch eine Variante der Saunders-Methode:



statt Deuterium wird "Methyl" als Störung verwendet. Die "Methyl-Methode" dürfte allgemein geeignet sein, um Doppelminima auf der Energiehyperfläche von valenzisomeren Systemen nachzuweisen.

- 7) Die bei der Ethylierung von Glycolurilen (108, 115 und 117) erhaltenen Bisiminoether (114, 116 und 118) liefern bei der Umsetzung mit tert.-Butylhypochlorit/Kalium-tert.-butylalkoholat nicht wie erwartet Tetraazasemibullvalene, sondern 2,6-Diethoxytetrazocine (123, 126 und 130), die ersten Vertreter der Verbindungsklasse der Tetraazacyclooctatetraene.

Die Röntgenstrukturanalyse von 126 zeigt, daß die Tetrazocine wie Cyclooctatetraen in einer Wannenform vorliegen. Die Hydrolyse von



108 R = CH₃

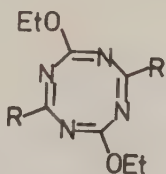
115 R = H

117 R = Ph

114 R = CH₃

116 R = H

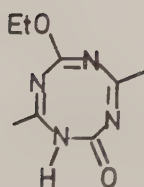
118 R = Ph



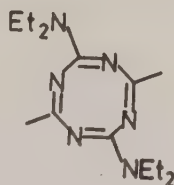
123 R = CH₃

130 R = H

126 R = Ph



140

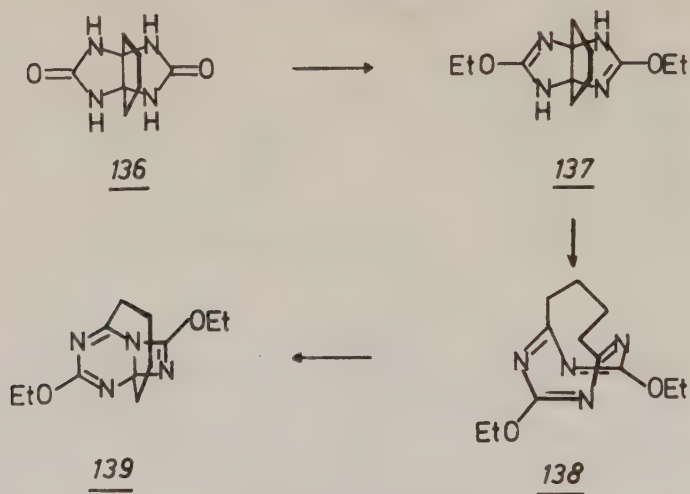


141

123 führt zu einem Monolactam (140), die Aminolyse zu einem Bis-diethylaminotetrazocin (141).

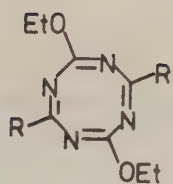
8) Die Kondensation von 1,2-Cyclohexandion mit Harnstoff liefert ein in 3a,6a-Stellung überbrücktes Glycoluril (136). Der daraus durch Ethylierung erhaltene Bisiminoether (137) ergibt bei der Umsetzung mit tert.-

Butylhypochlorit/Kalium-tert.-butylalkoholat ebenfalls ein Tetrazocin (138), obwohl die Tetramethylenbrücke eine erhebliche Ring-



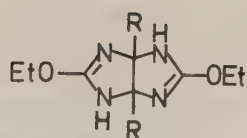
spannung verursacht. 138 ist thermisch labil; beim Erhitzen findet eine Umlagerung zu einem Tetraazabicyclooctatrienderivat (139) statt.

- 9) Die Reduktion der Diethoxytetrazocine (123 und 126) mit Kalium in flüssigem Ammoniak liefert die Tetrazocindianionen (149 und 150), die auch bei der Umsetzung der Glycolurilbisiminoether (114 und 118) mit n-Butyllithium entstehen. Bei der Hydrolyse der Tetrazocindianionsalze (149, 150) erhält man Glycolurilbisiminoether (114, 118). Die Deprotonierung der bicyclischen Glycolurilbisiminoether führt also zu Achtring-Dianionen; deren Hydrolyse liefert wieder die Bicyclen.



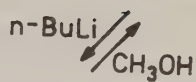
123 R = CH₃

126 R = Ph

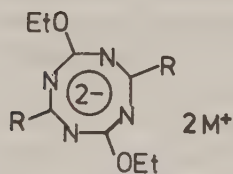


114 R = CH₃

118 R = Ph



M = K, Li



149 R = CH₃

150 R = Ph

E. Literaturverzeichnis

- 1) G.Maier, Chemie in unserer Zeit, 9.Jahrg. 1975, Nr. 5,131
- 2) E.Hückel, Z. Phys. 70,204 (1931)
- 3) R.Breslow, Chem.Ing.News 43,90 (1965)
- 4) Th.Bally und S.Masamune, Tetrahedron 36,343 (1980)
- 5) O.Ermer und E.Heilbronner, Angew.Chem. 95,414 (1983),
Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 22,402 (1983)
- 6) H.Irgangtinger und M.Nixdorfer, Angew.Chem. 95,415 (1983),
Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 22,403 (1983)
- 7) R.Gompper, J.Kroner, G.Seybold und H.-U.Wagner, Tetrahedron 32,
629 (1976)
- 8) H.E.Zimmermann, R.W.Binkley, R.S.Givens, G.L.Grunewald und M.H.
Sherwin, J.Am.Chem.Soc. 91,3316 (1969)
- 9) M.J.S.Dewar und H.D.Lo, J.Am.Chem.Soc. 93,7201 (1971)
- 10) A.K.Cheng, F.A.L.Anet, J.Mioduski und J.Meinwald, J.Am.Chem.
Soc. 96,2887 (1974)
- 11) A.D.Walsh, Trans.Faraday Soc. 91,3316 (1969)
- 12) F.H.Allen, Acts Cryst. B36,81 (1980)
- 13) R.U. und K.Venkatesan, Acta Cryst. B35,2730 (1971)
- 14) M.A.M.Mester, H.Schenk und C.H.Gillavry, Acta Cryst. B27,630 (1971)
- 15) a) R.Pearson, A.Choplin und V.W.Laurie, J.Chem.Phys. 62,4859 (1975)
b) R.Pearson, A.Choplin und V.W.Laurie, J.Chem.Phys. 62,2949 (1975)
- 16) A.T.Perretta und V.W.Laurie, J.Chem.Phys. 62,2469 (1975)
- 17) H.Günther, Tetrahedron Lett. 1970,5173
- 18) L.A.Paquette, W.E.Volz, M.A.Beno und G.G.Christoph, J.Am.Chem.Soc. 97,
2562 (1975)
- 19) R.Hoffmann und W.D.Stohrer, J.Am.Chem.Soc. 93,6941 (1971)
- 20) R.W.Hoffmann, N.HaueI und F.Frickel, Angew.Chem. 89,491 (1977),
Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 16,475 (1977)
- 21) F.A.L.Anet und G.Schenk, Tetrahedron Lett. 1970,4237
- 22) a) R.Willstätter und E.Waser, Dtsch.Chem.Ges. 44,3423 (1911)
b) R.Willstätter und R.Heidelberger, ibid 46,517 (1913)

- 23) a) F.A.L.Anet, A.J.R.Bourn und Y.S.Lin, J.Am.Chem.Soc. 86, 3576 (1964)
b) N.L.Allinger, J.T.Sprague und C.J.Finder, Tetrahedron 29, 2519 (1973)
c) L.A.Paquette, Tetrahedron 31, 2855 (1975)
- 24) a) N.Z.Huang, I.H.Jia und L.L.Wang, Tetrahedron Lett. 23, 4797 (1982)
b) H.Dürr, G.Klauck, K.Peters und H.G.Schnering, Angew.Chem. Suppl. 1983, 347
c) T.L.Chan, N.Z.Huan und F.Sondheimer, Tetrahedron 39, 427 (1983)
- 25) G.Seybold, Dissertation, München, 1969
- 26) Dr.H.-U.Wagner, persönliche Mitteilung
- 27) G.D.Ewing, zitiert in J.Am.Chem.Soc. 98, 1267 (1976)
- 28) L.A.Paquette, J.F.Hansen und T.Kakihana, J.Am.Chem.Soc. 93, 168 (1971)
- 29) S.Z.Goldberg, K.N.Raymond, C.A.Harmon und D.H.Templeton, J.Am.Chem.Soc. 96, 1348 (1975)
- 30) G.A.Ohla, J.S.Staral, L.A.Paquette, J.Am.Chem.Soc. 98, 1267 (1977)
- 31) H.E.Zimmermann und G.L.Grunewald, J.Am.Chem.Soc. 88, 183 (1966)
- 32) a) E.Ciganek, J.Am.Chem.Soc. 88, 2882 (1966)
b) R.S.H.Lin, J.Am.Chem.Soc. 90, 215 (1968)
c) H.E.Zimmermann, N.E.Buehler, G.E.Keck und M.G.Steinmetz, J.Am.Chem.Soc. 98, 7680 (1976)
- 33) a) H.E.Zimmermann und H.Iwamura, J.Am.Chem.Soc. 90, 4763 (1968)
b) H.E.Zimmermann und H.Iwamura, J.Am.Chem.Soc. 92, 2015 (1970)
c) N.J.Turro und J.M.Liu, J.Org.Chem. 45, 3511 (1980)
- 34) J.Meinwald und D.Schmidt, J.Am.Chem.Soc. 91, 5877 (1969)
- 35) R.Askani, Tetrahedron Lett. 1971, 447
- 36) L.A.Paquette, R.E.Wingard jr. und R.K.Russel, J.Am.Chem.Soc. 94, 4739 (1972)
- 37) R.Askani und H.Sömnez, Tetrahedron Lett. 1973, 1715
- 38) D.R.James, G.H.Birnberg und L.A.Paquette, J.Am.Chem.Soc. 96, 7465 (1974)

- 39) L.A.Paquette, R.K.Russel und R.L.Burson, J.Am.Chem.Soc. 97, 6124 (1975)
- 40) K.Saito und T.Mukai, Bull.Soc.Jap. 43, 2334 (1975)
- 41) R.Askani, R.Kirsten und B.Dugall, Tetrahedron Lett. 1976, 3891
- 42) P.M.Kwantes, R.F.Schmitz, C.Bouthan und G.W.Klump, Tetrahedron Lett. 1978, 3237
- 43) L.A.Paquette und R.L.Burson, Tetrahedron 34, 1307 (1968)
- 44) U.Weiss und J.M.Edwards, Tetrahedron Lett. 1968, 4885
- 45) P.Yates, E.S.Hands und G.B.French, J.Am.Chem.Soc. 82, 6347 (1960)
- 46) P.Camps, Tetrahedron Lett. 1974, 4067
- 47) M.-L.Schwarzensteiner, Diplomarbeit, Universität München (1980)
- 48) a) A.R.Chamberlin, J.E.Stemke und F.T.Bond, J.Org.Chem. 43, 147 (1978)
b) R.H.Shapiro, Org.React. 23, 405 (1976)
c) W.G.Dauben, G.T.Rivers und W.T.Zimmermann, J.Am.Chem.Soc. 99 (1977)
- 49) S.Martin, Synthesis 1979, 633
- 50) R.D.Clark und C.H.Heathcock, J.Org.Chem. 41, 636 (1976)
- 51) Y.Kobayashi, T.Taguchi und T.Morikawa, Tetrahedron Lett. 1978, 3555
- 52) Y.Kobayashi et.al., Chem.Pharm.Bull. 28, 262 (1980)
- 53) J.Colan, G.W.Griffin und J.E.O'Connell, Org.Synth. 52, 33 (1972)
- 54) R.Mertz, Dissertation, Universität München, 1983
- 55) H.Stetter, in Houben-Weyl, Methoden d.org.Chemie, Bd.7/2b, Thieme, Stuttgart
- 56) M.B.Huang, D.K.Pan, J.Mol.Struct., THEOCHEM, 108 (1984), 49
- 57) MNDO-Programm: QCPE438; ab initio-Programm Gaussian 70
- 58) a) P.K.Freeman, D.G.Kuper und V.N.Mallikarjuna Rao, Tetrahedron Lett. 1965, 3301
b) H.C.Vogler, H.Hogeveen und M.M.Gassbeek, J.Am.Chem.Soc. 91, 218 (1969)
- 59) H.H.Wastberg und H.Ons, J.Am.Chem.Soc., Chem.Comm. 1971, 248
- 60) R.Gompper und M.-L.Schwarzensteiner, Angew.Chem. 94, 447 (1982), Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 21, 438 (1982)
- 61) fiscella (lat.): Maulkorb, Körbchen

- 62) K.Kratzlat,F.W.Nader und T.Schwarz, Angew.Chem. 93,611 (1981)
- 63) J.G.Buchanan und B.R.Davis, J.Am.Chem.Soc. 89,1340 (1967)
- 64) R.C.Cockson,E.Crundwell und J.Hudec, Chem.Ind. 1958,1003,
London; CA 87,151749y (1977)
- 65) O.Bayer, in Houben-Weyl, Methoden d.org.Chemie, Bd.7/2b,
S.1991 (1976), Thieme,Stuttgart
- 66) H.F.Ebel, in Houben-Weyl, Methoden d.org.Chemie, Bd.13/1,377-
383, 438-444, 706-719; Thieme,Stuttgart
- 67) L.Fieser und M.Fieser, Reagents for Organic Synthesis,I,711
(1967), II,288 (1969), III,208 (1972), IV,349 (1979), V,468
(1975), VI,415 (1977), J.Wiley and Sons,Inc.,New York,London,
Sidney
- 68) A.K.Cheng,F.A.L.Anet,J.Mioduski und J.Meinwald, J.Am.Chem.Soc. 96,
2887 (1974)
- 69) R.D.Miller,C.S.Yanoni, J.Am.Chem.Soc. 102,7396 (1980)
- 70) D.Paske,R.Ringshandl,J.Sellner,H.Sichert und J.Sauer, Angew.
Chem. 92,464 (1980), Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 19,456 (1980)
- 71) a) G.Binsch und H.Kessler, Angew.Chem. 92,445 (1980), Angew.
Chem.Int.Ed.Engl. 19,411 (1980)
b) H.Kessler, Angew.Chem. 82,237 (1970), Angew.Chem.Int.Ed.
Engl. 9,219 (1970)
- 72) L.S.Miller,K.Grohmann und J.J.Dannenberg und L.Todaro, J.Am.
Chem.Soc. 103,6249 (1981)
- 73) Y.C.Wang und S.H.Bauer, J.Am.Chem.Soc. 94,5651 (1972)
- 74) H.Quast,Y.Görlach,J.Christ,E.M.Peters,K.Peters,H.G.v.
Schnering,L.M.Jackman,G.Ibar und A.J.Freyer, Tetrahedron
Lett. 1983,5595
- 75) R.M.Moriarty,C.L.Yeh und K.C.Ramey, J.Am.Chem.Soc. 94,9229 (1972)
- 76) H.Hennecke, in Houben-Weyl, Methoden d.org.Chemie, Bd.8,611,
Thieme,Stuttgart
- 77) S.P.Bhatnager,U.Weiss und R.J.Highet, J.Org.Chem. 42,3089 (1977)
- 78) M.Hesse,H.Meier und B.Zeh, Spektroskopische Methoden in der org.
Chemie, Thieme Stuttgart (1979)

- 79) 2,6-Diiodobicyclo(3.3.0)octan führt bei der Umsetzung mit *n*-Butyllithium/Kalium-tert.-amylat zum Cyclooctatetraendianion. Das intermediär auftretende bicyclische Dianion ist instabil; persönliche Mitteilung an Prof. Gompper von T.Clark (Nov. 1983)
- 80) H.Henecke, in Houben-Weyl, Methoden d.org.Chemie, Bd.8,476
- 81) H.Henecke, *ibid*, S.653
- 82) Organikum, S.509, VEB Dtsch.Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976, (15.Aufl.)
- 83) a) W.C.Groutas und D.Feller, *Synthesis* 1980,861 (Reviews)
b) D.A.Evans und L.K.Truesdale, *Tetrahedron Lett.* 1973,4929
- 84) a) R.Graf, *Chem.Ber.* 96,56 (1963)
b) J.K.Rasmussen und A.Hassner, *Synthesis* 1974,682
- 85) R.E.Murray und G.Zweifel, *Synthesis* 1980,150 (Communications)
- 86) A.P.Krapcho, *Synthesis* 1982,805 (Reviews)
- 87) a) R.Kunstmann et.al., *J.Het.Chem.* 18,1437 (1982)
b) H.Z.Lechner, R.A.Greenwood, K.C.Whitehouse und T.H.Chao, *J.Am.Chem.Soc.* 78,5018 (1956)
- 88) D.E.Barton und W.D.Ollis, *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol.1, Pergamon Press 1979
- 89) P.G.Gassmann und J.T.Talley, *Tetrahedron Lett.* 1978,3773
- 90) a) H.Finckelstein, *Chem.Ber.* 43,1530 (1910)
b) A.Roedig, in Houben-Weyl, Methoden d.org.Chemie, Bd.V/4, 592, Thieme, Stuttgart
- 91) J.H.Clark, *Chem.Rev.* 1980,429
- 92) Gattermann-Vorschrift, s.Experimenteller Teil, S.136
- 93) Organikum, 15.Auflage, S.622, VEB Dtsch.Verlag der Wissenschaften, Berlin 1975
- 94) N.Z.Huang, Y.D.Xing und D.Y.Yehe, *Synthesis* 1982,1401
- 95) Organikum, 15.Auflage, S.484,485, VEB Dtsch.Verlag der Wissenschaften, Berlin 1975
- 96) A.Furst, R.C.Belo und S.Hooton, *Chem.Rev.* 65,55 (1965)
- 97) S.Hüning, H.R.Müller und W.Thier, *Angew.Chem.* 77,368 (1965), *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* 4,271 (1965)

- 98) H.-U.Wagner, Universität München; zur Parametrisierung s. J.Griffith und M.Lockwood, J.Chem.Soc. Perkin Trans. 1, 1976, 48
- 99) E.Vogel und H.Günther, Angew.Chem. 79, 429 (1967), Angew. Chem.Int.Ed.Engl. 6, 385 (1967)
- 100) M.Saunders, M.H.Jaffe und P.Vogel, J.Am.Chem.Soc. 93, 2558 (1971)
- 101) M.Saunders, M.H.Jaffe und P.Vogel, J.Am.Chem.Soc. 93 2559 (1971)
- 102) M.Saunders und M.R.Kates, J.Am.Chem.Soc. 102, 6867 (1980)
- 103) M.Saunders und H.-U.Siehl, J.Am.Chem.Soc. 102, 6869 (1980)
- 104) M.Saunders, L.Telkowski und M.R.Kates, J.Am.Chem.Soc. 99, 8070 (1977)
- 105) M.Saunders und M.R.Kates, J.Am.Chem.Soc. 99, 8071 (1977)
- 106) M.Saunders, M.R.Kates, K.Wiberg und W.Pratt, J.Am.Chem.Soc. 99, 8073 (1977)
- 107) G.Maier, H.-O.Kalinowski und K.Euler, Angew.Chem. 94, 706 (1982), Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 21, 693 (1982)
- 108) R.Askani, H.-O.Kalinowski und B.Wenste, Org.Mag.Res. 18, 176 (1982)
- 109) M.Haire, J.Org.Chem. 45, 1310 (1980)
- 110) R.Askani und R.Kirsten, Tetrahedron Lett. 1979, 1491
- 111) R.Askani und M.Littmann, Tetrahedron Lett. 1982, 3651
- 112) H.Quast, J.Christ, Y.Görlach und W.v.d.Saal, Tetrahedron Lett. 1982, 3653
- 113) C.Schnieders, H.-J.Altенbach, K.Müllen, Angew.Chem. 94, 638 (1982), Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 21, 637 (1982)
- 114) H.Schiff, Ann.Chem. 189, 157 (1877)
- 115) A.P.N.Franchimont und E.A.Klobbie, Rec.Trav.Chim. 7, 248 (1888)
- 116) a) A.Angeli, Gazz.Chim.Ital. 19, 563 (1889)
b) A.R.Butler und E.Leitch, J.Chem.Soc., Perkin Trans II, 103 (1980)

- 117) DDR-Patent 123467
- 118) L.I.Suvarova, L.V.Epishins, O.V.Lebedev, L.I.Khmel'nitskii und S.S.Novikow, Izv.Akad.Nauk.SSR, Ser.Khim. 10, 2282, 2286 (1979), Chem.Abstr. 92 (1980), 94365x, 94366y
- 119) A.Pinner, Die Imidoether und ihre Derivate, Oppenheim, Berlin 1882
- 120) A.Pinner und F.R.Klein, Chem.Ber. 10, 1889 (1877)
- 121) R.Stroh, in Houben-Weyl, Methoden d.org.Chemie, Bd.V/3 (1962), S.511-528, 564-650, 735-748
- 122) F.D.Greene, J.C.Stowell und W.R.Bergmark, J.Org.Chem. 34, 2254 (1969)
- 123) D.M.Troost, P.H.Scudder und R.M.Corey, J.Org.Chem. 44, 1264 (1979)
- 124) E.M.Burgess und J.P.Sanchez, J.Org.Chem. 39, 940 (1974)
- 125) C.A.Ramsden, Tetrahedron 33, 3203 (1977)
- 126) L.A.Paquette und T.Kakahana, J.Am.Chem.Soc. 90, 3897 (1968)
- 127) D.W.McNeil, M.E.Kent, E.Hedays, P.F.d'Angelo und P.O.Schissel, J.Am.Chem.Soc. 93, 3817 (1971)
- 128) J.F.H.Braams, H.J.T.Bas und J.F.Arens, Recueil 86, 193 (1967)
- 129) A.Hoffmann, Chem.Ber. 19, 2061 (1886)
- 130) L.A.Paquette, T.Kakahana und J.F.Kelly, J.Org.Chem. 36, 435 (1971)
- 131) L.A.Paquette und T.Kakahana, J.Am.Chem.Soc. 93, 174 (1971)
- 132) W.Bunge, in Houben-Weyl, Methoden d.org.Chemie, Bd.I/2, S.765ff, Thieme, Stuttgart, 4.Auflage
- 133) Organikum, 14.Auflage, S.701ff, VEB Dtsch.Verlag der Wissenschaften, Berlin 1975

F. Anhang

Tabelle 1: Kristallkoordinaten des Fiscellandions 44

		X/A	Y/B	Z/C
C 1	1	.17198	.67740	.17642
C 2	1	.15526	.63653	.11042
C 3	1	.18093	.42385	.12912
C 4	1	.20550	.53275	.08208
C 5	1	.23511	.60554	.19966
C 6	1	.28719	.68046	.16081
C 7	1	.26576	.63619	.09516
C 8	1	.25066	.82413	.11883
C 9	1	.28115	1.00399	.10258
C 10	1	.14556	1.00426	.12500
C 11	1	.11950	.69803	.21296
C 12	1	.08910	.59775	.08783
C 13	1	.31575	.59701	.05540
C 14	1	.34912	.70502	.18051
C 15	1	.08771	.72264	.30773
C 16	1	.01151	.36363	.08124
C 17	1	.39771	.39072	.03747
C 18	1	.42399	.72741	.26009
O 1	3	.24572	.50651	.24145
O 2	3	.13656	.69551	.26898
O 3	3	.06631	.72118	.19353
O 4	3	.07375	.42393	.10179
O 5	3	.05621	.70248	.05908
O 6	3	.19798	.40017	.05045
O 7	3	.32379	.68736	.01314
O 8	3	.34657	.44231	.07128
O 9	3	.38864	.73937	.14845
O 10	3	.36021	.69266	.23737
H091	2	.32375	.97785	.09192
H092	2	.27793	1.09518	.13273
H093	2	.25812	1.05374	.06619
H101	2	.10061	.97526	.12908
H102	2	.14908	1.05701	.08679
H103	2	.15954	1.09333	.15681
H151	2	.10861	.74697	.34665
H152	2	.05674	.63249	.30270
H153	2	.06371	.83260	.29504
H161	2	.00725	.25077	.09597
H162	2	.00302	.37969	.04731
H163	2	.01646	.44777	.09984
H171	2	.42964	.35261	.06368
H172	2	.42147	.49730	.01772
H173	2	.38432	.32204	.00093
H181	2	.42275	.76291	.29753
H182	2	.44250	.81567	.23529
H183	2	.44574	.60643	.26136

10.19.30.UCLP, BABY70EE,

0.300KLS.

Tabelle 2: Kristallkoordinaten des Semibullvalens 51

			X/A	Y/B	Z/C
O 1	3		.5923	.1545	.1417
O 2	3		.8573	.1690	.0879
O 3	3		.5980	-.2695	.0084
O 4	3		.7426	-.0256	-.0206
O 5	3		.7243	-.0352	.3128
O 6	3		.9010	.2066	.2081
O 7	3		.5257	.0233	.2096
O 8	3		.9620	.3024	.0419
O 9	3		.5210	-.1718	.0732
O 10	3		.7786	-.3410	.0089
O 11	3		.6919	.2546	.2630
O 12	3		.8882	.1104	.2766
C 1	1		.7380	-.2582	.1295
C 2	1		.6667	-.1164	.1029
C 3	1		.6546	.0096	.1534
C 4	1		.7120	-.0251	.2055
C 5	1		.7810	-.1029	.1936
C 6	1		.8419	-.0094	.1778
C 7	1		.8234	.0185	.1172
C 8	1		.7580	-.1145	.0836
C 9	1		.5932	-.1920	.0557
C 10	1		.7570	-.1532	.0172
C 11	1		.7111	.0617	.2067
C 12	1		.9040	.1143	.2210
C 13	1		.4435	-.2462	.0318
C 14	1		.7749	-.3972	-.0550
C 15	1		.6813	.3455	.3199
C 16	1		.9469	.2226	.3239
C 17	1		.5281	.1496	.1735
C 18	1		.9283	.1114	.0660
C 19	1		.4694	.3155	.1532
C 20	1		.9522	-.0491	.0671
C 21	1		.7507	-.4803	.1226
C 22	1		.8208	-.3118	.2425
H191	2		.4288	.3241	.1767
H192	2		.4472	.3211	.1124
H193	2		.5005	-.4349	.1672
H201	2		.9796	-.4467	.0437
H202	2		.9459	-.1246	.0894
H203	2		.9444	-.0327	.0411
H211	2		.3911	-.1792	.0477
H212	2		.4399	-.3976	.0352
H213	2		.4437	-.2084	-.0043
H221	2		.7928	-.5222	-.0494
H222	2		.8258	-.2848	-.0663
H223	2		.7266	-.3652	-.0724
H231	2		.6558	.4637	.3036
H232	2		.7354	.3453	.3493
H233	2		.6208	-.0596	-.0196
H241	2		.9234	-.0743	-.2649
H242	2		.9446	.3655	.3087
H243	2		1.0045	.1509	.3263
H331	2		.7902	-.5452	.1286
H332	2		.6949	-.5347	.0792
H333	2		.7011	-.5330	.1527
H341	2		.7834	-.4015	.2499
H342	2		.8484	-.2310	.2847
H343	2		.8743	-.3857	.2334

10.10.31.UCLP, BRÜCKENF.

U.300KLN.

Tabelle 3: Kristallkoordinaten des Tetrazocin 126

		X/A	Y/B	Z/C
N01	3	.42014	-.03668	.54493
C02	1	.42548	.03685	.54604
N03	3	.46419	.06302	.39809
C04	1	.53442	.07615	.39083
O09	4	.57404	.11772	.24634
C10	1	.53510	.16733	.10073
C11	1	.58844	.20191	-.06835
C15	1	.37969	.07959	.71185
C16	1	.35101	.04229	.90214
C17	1	.31206	.08331	1.06077
C18	1	.30099	.16165	1.02976
C19	1	.32796	.19940	.84476
C20	1	.30825	.15884	.68823
H101	2	.49858	.14767	.01930
H102	2	.51024	.20327	.17949
H111	2	.55863	.23916	-.12464
H112	2	.61165	.14042	-.19950
H113	2	.62564	.22885	-.02806
H101	2	.35727	-.01883	.90621
H171	2	.29271	.06475	1.22177
H181	2	.27551	.16834	1.14883
H191	2	.31920	.26138	.80759
H201	2	.39116	.17971	.57669
N01	3	.08512	-.00811	.98811
C02	1	-.05757	.06173	1.14012
N03	3	.00748	.09093	1.13313
C04	1	.05789	.05893	.98119
O09	4	.07961	.11191	.83167
C10	1	.13388	.08857	.66955
C11	1	.13008	.15331	.51952
C15	1	-.11091	.09205	1.30467
C16	1	-.18599	.07853	1.28219
C17	1	-.23511	.10451	1.44152
C18	1	-.20993	.14412	1.62738
C19	1	-.13587	.15938	1.65247
C20	1	-.08739	.13269	1.48712
H101	2	.17701	.07233	.77534
H102	2	.11620	.04465	.61995
H111	2	.18903	.14140	.42056
H112	2	.17270	.18695	.64511
H113	2	.11104	.18339	.40921
H101	2	-.20180	.05256	1.17533
H171	2	-.28135	.08900	1.39202
H181	2	-.24873	.15127	1.79459
H191	2	-.11476	.17812	1.79012
H201	2	-.03549	.14962	1.54197

.15.59.UCLP, BBBKEZUE, U.300KLS.

Lebenslauf

- 14.11.1953 Geboren in München
Eltern: Franz X. Schwarzensteiner und Luise
Schwarzensteiner, geb. Klenk
- Sept. 1960 Eintritt in die Volksschule an der Weißensee-
straße in München
- Sept. 1964 Übertritt an das Theodolinden-Gymnasium in
München
- 22.06.1974 Reifeprüfung
- Nov. 1974 Beginn des Studiums der Chemie an der Ludwig-
Maximilians-Universität in München
- 28.10.1977 Diplom-Chemiker-Vorprüfung
- 26.07.1979 Mündlicher Teil der Diplom-Chemiker-
Hauptprüfung
- Sept. 1979 - Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung
Juni 1980 von Prof. Dr. Rudolf Gompper
- seit Juli 1980 Anfertigung der Doktorarbeit unter Anleitung
von Prof. Dr. Rudolf Gompper.
Tätigkeit als teilzeitbeschäftigte wissen-
schaftliche Hilfskraft

